



**Diogo Fernandes
Baptista**

**Fabricação e caracterização de estruturas periódicas
de TiO_2**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2012

**Diogo Fernandes
Baptista**

**Fabricação e caracterização de estruturas periódicas
de TiO_2**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça e Doutor António Ferreira da Cunha

Dedico este trabalho aos meus pais pelo incansável apoio que me deram ao longo da minha formação.

o júri

presidente

Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral
Monteiro

Professora Associada com Agregação, Universidade de Aveiro

Doutora Clárisse Maria Gonçalves Simão Nunes

Investigadora Auxiliar, Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça

Investigador Auxiliar, Universidade de Aveiro

Professor Doutor António Ferreira da Cunha

Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Aos meus orientadores por tornarem este projeto possível e por todo o tempo dispensado. Agradeço também ao Grupo de Sólidos Não Cristalinos pela total disponibilidade de uso dos seus equipamentos.

A todos os meus colegas, em especial ao Bruno Faria, Marco Sousa e Nara Ângelo

Lista de acrónimos

Acrónimo	Designação
TiO ₂	Dióxido de titânio
PTN	Pressão e temperatura normais
BGF	<i>Band gap</i> fotónico
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
RPM	Rotações por minuto
TT	Tratamento térmico
FTO	Óxido de estanho fluorado
DRX	Difração de raios-X

palavras-chave

TiO₂, Opala inversa, estruturas periódicas

resumo

Neste trabalho é, inicialmente, apresentada uma breve revisão do estado da arte sobre as características físicas do material em estudo (TiO₂) bem como da estrutura pretendida (opala inversa). Em seguida é apresentado as abordagens que foram realizadas para obter essa estrutura e as técnicas utilizadas para a sua caracterização estrutural e morfológica. Os filmes foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de Raman, microscopia ótica e eletrônica de varrimento. Conclui-se que para obter uma estrutura opala inversa o melhor procedimento deverá ser numa primeira fase a deposição das esferas de poliestireno, numa segunda fase a impregnação do TiO₂ seguido de um tratamento térmico superior a 250 °C com uma rampa de aquecimento inferior a 5 °C/min.

keywords

TiO₂, inverse opal, periodic structures

abstract

In this work, initially, a description of the state of the art of the study material (TiO₂) and inverse opal structures is showed, along with the usual methods in the production of this kind of structures. After, the preparation method and the results of the structural measurements are presented. The samples were characterized by X rays diffraction, Raman spectroscopy, optical microscopy and scanning electronic microscopy.

The results show that to obtain the inverse opal structure it is preferred to deposit initially the polystyrene spheres and then the TiO₂ precursor followed by a heat treatment above 250 °C with an increase of the temperature less than 5 °C/min

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Técnicas experimentais	9
2.1. Preparação das amostras	9
2.1.1. Preparação dos substratos	9
2.1.1.a Vidros	9
2.1.1.b Vidros com FTO	9
2.1.1.c Silício	10
2.1.2. Esferas	10
2.1.3. Preparação das soluções	10
2.1.3.a Precursores n-butóxido e isopropóxido de titânio	11
2.1.3.b Método de Pechini com a suspensão de esferas	11
2.1.3.c Solução e mistura com pó de Anatase	12
2.1.4. Preparação dos filmes	14
2.1.4.a Filmes preparados - primeira abordagem	14
2.1.4.b Filmes preparados – segunda abordagem	16
2.2. Técnicas de caracterização	18
2.2.1. Microscopia ótica	19
2.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)	20
2.2.3. Difração de raios-X (DRX)	20
2.2.4. Espectroscopia de Raman	21
Capítulo 3 – Resultados e discussão	25
3.1. Análise estrutural e morfológica	25
3.1.1. Microscopia ótica	25
3.1.2 - Raios-X	30
3.1.3 – Espectroscopia de Raman	32
3.1.2 – Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)	39
3.2 Análise estatística da estrutura opala inversa	40
Capítulo 4 – Considerações finais	43
4.1 - Conclusões	43
4.2 - Trabalhos futuros	44
Referências	45

Capítulo 1 – Introdução

Atualmente existe um elevado interesse científico e tecnológico na fabricação e estudo de materiais cerâmicos nanoestruturados, devido às propriedades que estes apresentam relativamente aos cerâmicos tradicionais potenciando a miniaturização dos componentes onde são integrados e consequentemente dos dispositivos. Uma das vantagens de minimizar o tamanho das partículas até à escala nanométrica é o aumento significativo da área superficial específica. Esta característica é importante para a microeletrónica nomeadamente no uso do dióxido de titânio (TiO_2) como um condensador devido à sua elevada constante dielétrica (tabela 1) [1, 2]. O TiO_2 é um semiconductor, transparente na gama do visível, não tóxico sendo usado como pigmento branco para tintas, como o componente ativo nas pastas de dentes responsável pelo branqueamento, como filtro ótico absorvedor do ultravioleta, como revestimento de elevada dureza e por isso como anti-desgaste, para tratamento de águas, para processos de auto limpeza, entre outras [3, 4]. A tabela 1 sumariza algumas das propriedades físicas do TiO_2 .

Tabela 1 – Algumas características das estruturas cristalinas do dióxido de titânio TiO_2 [5-9].

Estrutura cristalina	Broquite	Anatase	Rutilo
Sistema Cristalino	Ortorrômico	Tetragonal	Tetragonal
Parâmetros (Å)	a = 9,16 b = 5,43 c = 5,13	a = b = 3,78 c = 9,51	a = b = 4,59 c = 2,96
Densidade (g/cm^3)	4,13	3,90	4,27
Índice de refração (580 nm)	2,58	2,53	2,62
Microdureza (HK)	--	450	1000
Constante dielétrica (1 kHz) (1000 °C)	--	--	195
Perdas dielétricas ($\text{Tan}(\delta)$) (1 kHz)	--	--	<0,001

A nível estrutural o dióxido de titânio existe na natureza em três diferentes fases cristalinas: Broquite; Anatase; Rutilo. A primeira cristaliza no sistema ortorrômico e as restantes no sistema tetragonal (figura 1). A figura 2 mostra uma representação da estrutura atômica de cada uma destas fases. É importante referir que a fase broquite é uma fase instável em condições de pressão e temperatura normais (PTN), ao contrário das restantes. No entanto, existem alguns estudos realizados sobre a obtenção desta fase, em condições

Introdução

PTN, através do método de sol-gel [5, 10, 11]. A nível industrial a fase rutilo é aplicada como revestimento de elevada dureza, de dispersão da luz, evitando desse modo a degradação por irradiação [3].

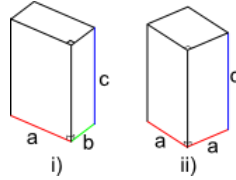


Fig. 1 – Esquema do sistema cristalino i) ortorrômbico, ii) tetragonal.

O dióxido de titânio, na fase anatase apresenta propriedades foto-catalíticas induzindo desta forma uma aceleração em reações químicas, diminuindo a energia de ativação e sem se danificar durante o processo. A ativação é feita usando a radiação eletromagnética. Esta fase tem sido escolhida como o óxido metálico nanocristalino usado na produção de células solares sensibilizadas por corante. Para esta aplicação específica, a fase anatase é preferida face à de rutilo uma vez que abrange uma área superficial por unidade de volume maior. Enquanto a configuração das partículas de rutilo são normalmente em forma de haste, as de anatase são tipicamente do tipo esférico [12]. Esta fase proporciona ainda outras aplicações tais como, baterias de lítio [12] e sistemas de auto limpeza [13].

A fase broquite é de difícil obtenção devido a esta ser instável a condições PTN como já referido anteriormente. No entanto, Di Paola e colaboradores [4] conseguiram obter filmes finos de pura broquite. Da sua análise concluíram que estes possuem propriedades foto-catalíticas e aplicabilidade em células solares e sensores de gases.

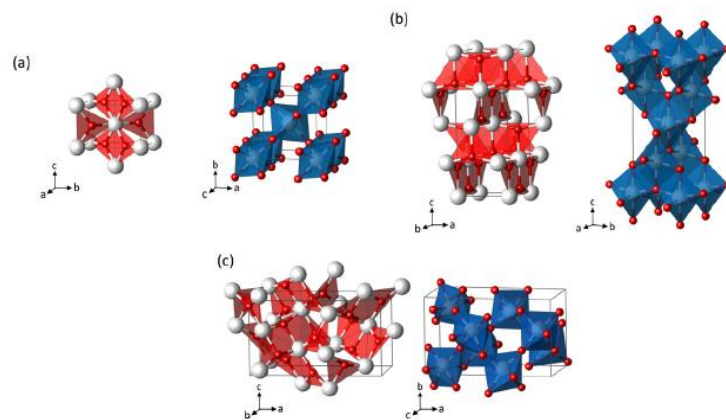


Fig. 2 – Representação planar em blocos de Ti_3O (esquerda) e TiO_6 poliedros (direita) para as fases de TiO_2 a) – rutilo b) – anatase e c) – broquite. Esferas brancas e vermelhas correspondem aos íons Ti e O respetivamente [7].

Os principais objetivos deste trabalho foram produzir e caracterizar filmes finos de TiO_2 cuja morfologia e estrutura cristalina possibilite a existência de *band gap* fotônico (BGF), também conhecida por cristais fotônicos. A finalidade da criação deste tipo de estrutura será para, num futuro ser aplicada no fabrico de células solares sensibilizadas por corante.

As estruturas BGF apresentam uma periodicidade do índice de refração na região do visível que evita que a luz se propague através da estrutura devido à reflexão de Bragg [14]. Estas ganharam um elevado interesse devido essencialmente ao trabalho desenvolvido por Eli Yablonovitch, [15] que se inspirou em materiais semicondutores onde os eletrões não podem apresentar certos valores de energia devido à presença de um potencial eletrostático. Materiais BGF apresentam princípios análogos a semicondutores, no sentido em que apenas é permitida a interferência de fótons com uma gama de energia [16].

Este tipo de estruturas têm demonstrado um elevado interesse devido às suas propriedades únicas. Um exemplo dessas propriedades é o aparecimento de estados de luz localizados quando é introduzido um defeito numa rede inicialmente regular, ocorrendo a atenuação ou acentuação de efeitos não lineares [16].

As estruturas podem ser classificadas de acordo com a variação ou não da periodicidade da estrutura segundo as várias direções, assim podem-se obter estruturas BGF a uma (1-D), duas (2-D) ou três dimensões (3-D). As estruturas 1-D consistem em camadas que apresentam alternadamente índices de refração elevados e baixos, segundo uma única direção. Estas estruturas 1-D têm normalmente propriedades dielétricas. Um dielétrico é um isolante elétrico que, na presença de um campo elétrico externo, de intensidade adequada, permite que seja ultrapassada a sua rigidez dielétrica, ocorrendo a passagem (fluxo) de uma corrente elétrica. Em 2-D, as estruturas são planares apresentando um padrão periódico em duas direções ou fibras de BGF que podem apresentar um núcleo oco ou poroso. As estruturas BGF 3-D apresentam uma estrutura periódica segundo as três dimensões (direções) e são por exemplo a opala e a opala inversa [17].

Estruturas 1-D são as que se encontram mais desenvolvidas através do método sol-gel. Estas podem ser usadas como refletos de Bragg distribuídos de modo a apresentarem uma elevada refletividade ($> 80\%$) [18, 19]. Estes refletos, preparados por sol-gel, são geralmente obtidos usando as técnicas de “*dip-coating*” ou “*spin-coating*”, onde o número

de camadas e o contraste de índices de refração são a chave principal para obter este tipo de estruturas. Os materiais mais usados são o SiO_2 , e ZrO_2 devido aos diferentes índices de refração que apresentam (1,54; 2,2 respectivamente) para o comprimento de onda de 580 nm [9, 17]. Esta estrutura também pode ser usada no fabrico de microcavidade de Fabry-Perot como ilustra a figura 3 onde se observa uma imagem de microscopia eletrónica de transmissão de uma seção transversal a este tipo de microcavidade. Existem outras aplicações importantes deste tipo de estruturas no ramo da ótica, tais como multiplexagem, desmultiplexagem e “switching” [20].

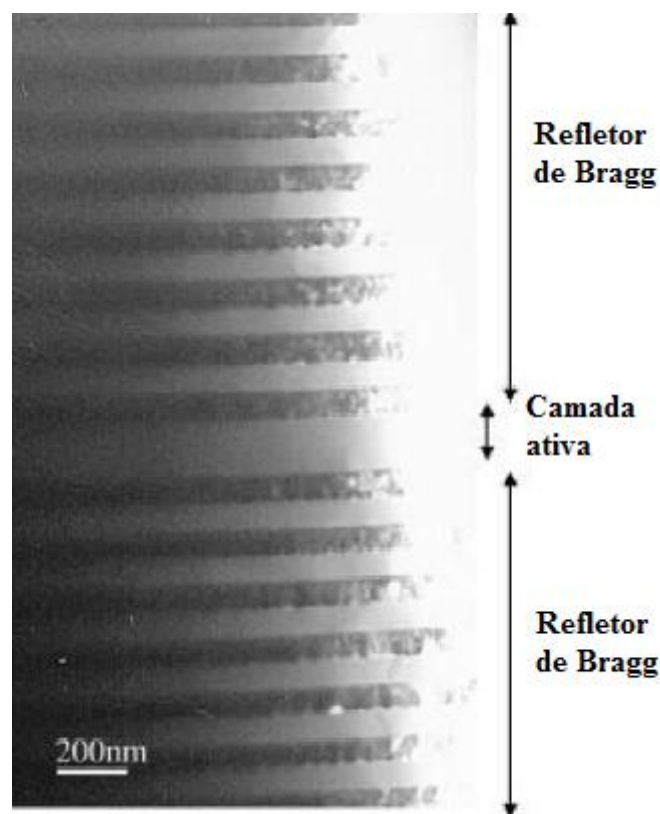


Fig. 3 – Imagem de uma seção transversal de uma microcavidade de Fabry-Perot, obtida por microscopia eletrónica de transmissão [17].

Para obter estruturas 2-D são normalmente usados procedimentos de moldagem. Para isso pressiona-se um molde, de poli(dimetilsiloxano) por exemplo, sobre um substrato que contenha o material pretendido que pode estar no estado líquido ou em gel. Na figura 4 é apresentada uma imagem de microscopia eletrónica de varrimento (MEV), de um padrão de sílica mesoporosa, obtido usando este procedimento de moldagem. Yang e

colaboradores [21] conseguiram obter estruturas BGF 2-D que apresentam uma estrutura ordenada através de micro-moldagem.

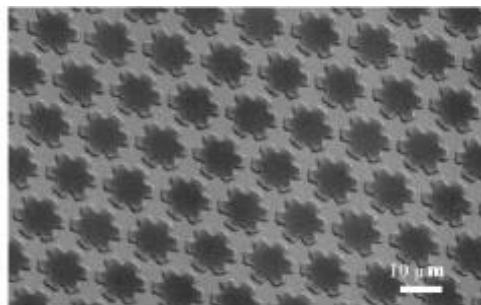


Fig. 4 – Imagem de MEV de um padrão de sílica, usando um procedimento de micro-moldagem [21].

No fabrico de estruturas BGF a 3-D o maior problema é encontrar um método para produzir uma estrutura ordenada com poros de tamanho uniforme. A estrutura opala é um exemplo deste tipo. A opala é conhecida como uma pedra preciosa, no entanto a sua estrutura só foi determinada há pouco menos de 50 anos. Nas últimas duas décadas, o interesse na investigação deste tipo de estrutura (opala) e métodos da sua formação em ambiente laboratorial tem vindo a aumentar. Este interesse deve-se ao aparecimento e desenvolvimento de cristais fotónicos neste tipo de estruturas, que torna possível o controlo do fluxo de luz [22]. Estruturas deste tipo podem ser aplicadas em cristais fotónicos integrados, filtros de Bragg óticos de multi-frequência [23].

Opalas naturais são formadas no interior da Terra a partir de partículas esféricas de óxido de silício que apresentem um tamanho semelhante entre elas, sob certas condições de pressão e temperatura. Opalas artificiais são principalmente obtidos pelos métodos de auto-arranjo de partículas esféricas de óxido de silício, poliestireno, ou polimetil metacrilato, sob a ação das forças gravitacionais, capilares, convectivas e eletrostáticas [22]. O uso de suspensão de esferas de poliestireno é um método que proporciona um elevado interesse, no que diz respeito a obter estruturas BGF em 3-D, pois assim é possível controlar de uma forma precisa o tamanho das partículas. Estas suspensões de esferas podem formar espontaneamente cristais com alguma ordem de longo alcance. Normalmente este tipo de suspensão coloidal é baseada em precursores alcóxidos de meios básicos e são preparadas pelo método de Stober ou Stober-Fink-Bohn, [17] no entanto, Dood e colaboradores [24] utilizaram meios ácidos.

Pelo método de Stober, pode obter-se um arranjo de esferas de sílica nanométricas através da auto-organização por: sedimentação [25], auto-organização por convecção [26], ou por centrifugação [27]. É de salientar que em alguns casos pode usar-se combinações destes processos. Segundo o estudo realizado por H. Míguez e colaboradores [28] a auto-organização de uma suspensão aquosa de nanoesferas de SiO_2 obtida por sedimentação resulta numa estrutura cúbica de faces centradas (figura 5), no entanto, o tempo requerido para esta organização pode atingir semanas o que representa uma desvantagem. Por centrifugação este processo de organização é realizado mais rapidamente, mas a qualidade do produto final não é tão satisfatória como a obtida por sedimentação [17].

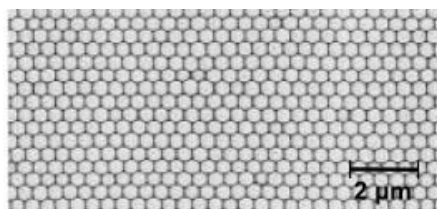


Fig. 5 – Imagem de MEV a uma estrutura opala de nanoesferas de SiO_2 [28].

A ideia mais comum para produzir morfologias do tipo opala inversa consiste em obter um substrato que contenha camadas de nanoesferas poliméricas (ex. latex) uniformemente distribuídas, formando uma estrutura opala. Esta distribuição irá servir de modelo para a estrutura final. Após a obtenção desta estrutura, segue-se a deposição do precursor que irá preencher os vazios existentes entre as esferas através de forças capilares, por sucção em vácuo, entre outros. Posteriormente é realizado um tratamento térmico que permita a remoção das esferas poliméricas. Este tratamento terá de ser a uma temperatura superior à temperatura de evaporação das esferas, que no caso do poliestireno é de 210 °C [29]. Deste modo, obter-se-á a estrutura desejada, opala inversa, que é o negativo da estrutura do modelo usado. A figura 6 ilustra o resultado deste procedimento, usando esferas de poliestireno com diâmetro de 400 nm tratada termicamente a 575 °C [30].

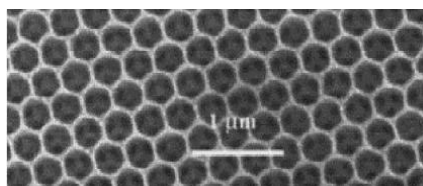


Fig. 6 – Imagem de MEV de uma estrutura opala inversa [30].

Neste trabalho e para a preparação do precursor (solução que introduz o semiconductor) recorreu-se ao método de Pechini que se baseia na polimerização de um citrato metálico através do uso de etileno glicol. Numa primeira fase o ácido hidrocarboxílico, como por exemplo o ácido cítrico, é usado para complexar o metal originando um citrato metálico que por sua vez ao reagir com o etileno glicol dá origem a um éster. Tempo e temperatura são agora parâmetros que promovem a polimerização dessa solução resultando num gel onde os iões metálicos se encontram distribuídos uniformemente [31]. Este método é comum na preparação de diversos materiais, como por exemplo o ZnO [32], onde o objetivo é obter pós com tamanhos de partícula controlados através da relação ácido cítrico/catiões metálicos. Este método tem vindo a destacar-se na produção de células solares. Existem vários estudos cujo objetivo é comparar o rendimento de células solares preparadas com resinas de titânio obtido por este método [31, 33]. Da análise desses trabalhos verifica-se que o gel preparado pelo método Pechini aumenta a eficiência das células solares em 190 %. Isto deve-se, essencialmente, ao melhoramento das ligações entre os grãos de TiO_2 o que é benéfico para a condutividade elétrica que, por sua vez, aumenta o desempenho das células solares de uma forma significativa.

De uma forma sucinta, este relatório encontra-se escrito de acordo com o seguinte esquema: capítulo 1 dedicado à apresentação dos objetivos, motivações e estado da arte, no capítulo 2, uma breve descrição das técnicas usadas, no capítulo 3 apresentam-se os principais resultados e respetiva discussão. Por fim o capítulo 4 é dedicado às conclusões e trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Técnicas experimentais

2.1. Preparação das amostras

2.1.1. Preparação dos substratos

Um dos fatores importante na produção de filmes finos é a limpeza do substrato onde o ideal é este não conter pós, gorduras ou outros compostos orgânicos. A presença de impurezas no substrato fará com que o material a ser depositado não fique distribuído uniformemente como desejado, criando defeitos e alterando significativamente as propriedades dos filmes.

Os filmes foram preparados em três diferentes tipos de substratos, vidro, vidro com uma camada condutora de óxido de estanho fluorado (FTO) e silício (111) dopado com boro. A razão pela qual se utilizaram diferentes tipos de substratos foi verificar a influência do tipo de substrato (orientado e não-orientado) na formação da estrutura (filme). Além disso foi possível comparar dois tipos de substratos diferentes com baixa resistividade o que é fundamental para a fabricação de uma célula solar. Em particular, a deposição em substrato de vidro com camada condutora tem como finalidade a preparação de células solares sensibilizadas por corante.

2.1.1.a Vidros

Este tipo de substratos apresenta uma dimensão de 22x22 mm e uma espessura de 0,15 mm (Deltalab). Na preparação das amostras estes substratos foram cortados em quadrados com dimensões de 11x11 mm.

A limpeza foi efetuada da seguinte forma: lavagem em água corrente com detergente, seguida da utilização de um banho de ultrassons, onde o substrato se encontra imerso em etanol, durante 5 minutos.

2.1.1.b Vidros com FTO

Os substratos de vidro com camada condutora são obtidos através da deposição de uma solução de FTO, pelo método *spray* pirólise.

A solução de FTO consiste na mistura de 2,813 g de cloreto de estanho penta hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 40 ml de etanol, 0,480 g de fluoreto de amônio (NH_4F) e 4,0 ml de água desionizada. De uma forma cuidada, colocou-se dentro de um balão volumétrico 2,813 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,48 g de NH_4F , de seguida, os 40 ml de etanol e, por fim os 4,0

ml de água desionizada. Agitou-se manualmente o balão volumétrico com o objetivo de homogeneizar a solução. Submeteu-se o balão a vibração ultrassônica durante 30 minutos, resultando numa solução completamente transparente.

A limpeza destes substratos de vidro (2 substratos de 60x60 mm) é realizada em duas etapas. a primeira é uma lavagem mecânica com acetona, posteriormente com álcool e, por fim com água destilada. A segunda é limpeza sobre vibração ultrassônica também esta em acetona, álcool e, por fim água desionizada. Em cada passo o tempo usado foi de 15 minutos.

A deposição do FTO é realizada com os substratos a uma temperatura de 500 °C pressionando o *spray* duas vezes a cada 10 segundos, criando uma nuvem o mais uniforme possível. Após o arrefecimento obtém-se uma camada transparente com uma resistência na ordem dos 20 Ω . Posteriormente, estes substratos são cortados em dimensões de 15x15 mm.

Após esta deposição os substratos são lavados novamente da mesma forma que os anteriores (2.1.1.a). Lavagem em água corrente com detergente, seguido de um banho de ultrassons, onde o substrato se encontra imerso em etanol, durante 5 minutos.

2.1.1.c Silício

Os substratos usados, Si (111) dopados com boro, adquiridos à Kurt J. Lesker, apresentam uma resistividade de 0,001 Ω cm. A limpeza destes substratos foi efetuada da seguinte forma: lavagem em água corrente com detergente, seguido de um banho de ultrassons, onde o substrato se encontra imerso em etanol, durante 5 minutos.

2.1.2. Esferas

Foram usadas duas suspensões de esferas de poliestireno com diâmetros de 0,5 e 1,0 μ m (Sigma-Aldrich). Estas esferas apresentam uma densidade de 1,05 g.cm⁻³ e o conteúdo sólido é de 2 % em massa. O diâmetro das esferas apresenta, para os dois casos, um desvio padrão de 0,012 μ m [29].

2.1.3. Preparação das soluções

Neste trabalho foram preparadas diferentes soluções, contendo diferentes tipos de precursores de TiO₂ com o objetivo de verificar qual o melhor processo para obter a

estrutura opala inversa. Nos itens seguintes iremos descrever todas as abordagens efetuadas.

2.1.3.a Precursores n-butóxido e isopropóxido de titânio

Foram preparados duas misturas utilizando dois precursores de TiO_2 diferentes, o n-butóxido ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$) e o isopropóxido ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), estes são os mais referenciados na literatura [8, 34].

A primeira mistura preparada consiste na junção de 2,0 g de n-butóxido de titânio com 1,0 g da suspensão de esferas, de diâmetro 0,5 μm . O mesmo procedimento foi realizado usando o isopropóxido de titânio. Em ambos os casos verificou-se a formação de precipitados brancos devido à reação destes precursores com o solvente da suspensão de esferas. Tentou-se, adicionando etilenoglicol às soluções anteriores, minimizar o fenômeno observado. Verificou-se que mesmo com a agitação contínua e temperatura de 60 °C, não foi possível obter uma solução totalmente transparente.

2.1.3.b Método de Pechini com a suspensão de esferas

Uma nova abordagem teve em consideração a preparação de uma resina contendo iões de titânio. O método de preparação usado (processo de Pechini [31]) encontra-se descrito no esquema da figura 7. Neste, a quantidade usada de n-butóxido de titânio, precursor do TiO_2 , foi calculada fixando uma razão molar entre ácido cítrico (Ac) e Metal de 3:1. Usou-se uma quantidade de etilenoglicol (Eg) admitindo uma razão em massa de 2:3 entre Ac:Eg. Nesta fase usaram-se sempre as seguintes quantidades: 5 g de ácido cítrico monohidratado, 2,68 g de butóxido de titânio e 7,5 g de etilenoglicol.

De uma forma sucinta, dissolveram-se as 5 g de Ac em 1,5 ml de água desionizada de forma a obter uma solução transparente. Para tal colocou-se esta solução numa placa de agitação magnética a 60 °C, até se obter uma solução transparente. O passo seguinte foi misturar o n-butóxido de titânio com a solução aquosa de Ac e em seguida adicionar o etilenoglicol. Esta solução final foi deixada em agitação durante aproximadamente 3 h, a 60 °C. Esta fase favorece a polimerização e dessa forma o aumento da viscosidade transformando a solução num “gel”. Após aproximadamente 48 h em agitação, à temperatura ambiente, a solução apresentava-se transparente e com uma coloração amarela-esverdeada (figura 7). Esta solução foi mantida ao ar e à temperatura ambiente

durante vários meses mantendo-se com o mesmo aspeto, indicando elevada estabilidade química. A figura 8 descreve as reações químicas que ocorrem durante este processo. Posteriormente misturaram-se 2,0 g deste gel com 1,0 g da suspensão de esferas (0,5 μm), não se tendo observado a formação de precipitado.

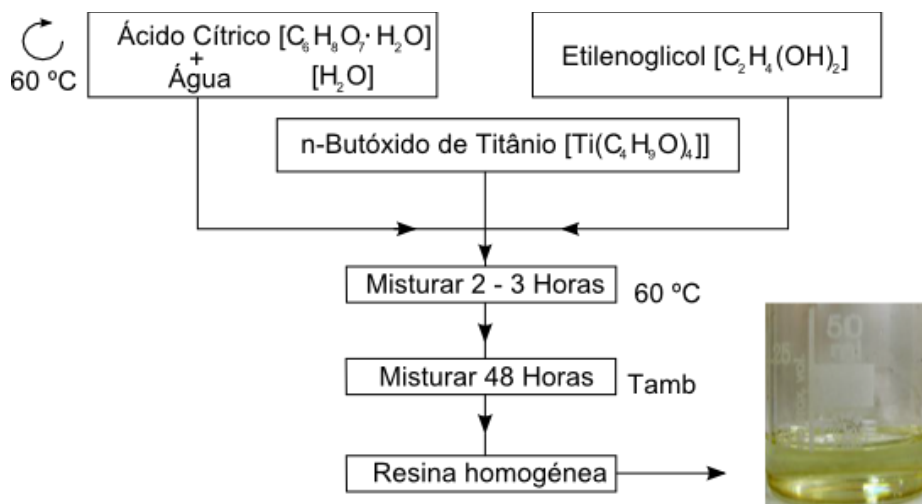


Fig. 7– Esquema de preparação da resina de TiO_2 , onde Tamb significa temperatura ambiente. Fotografia do gel obtido.

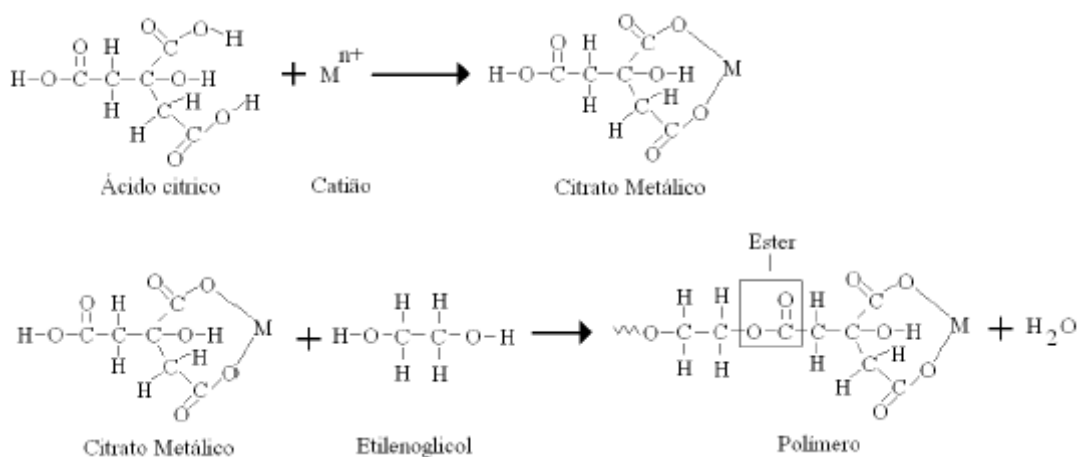


Fig. 8 – Reações químicas envolvidas no processo de Pechini.

2.1.3.c Solução e mistura com pó de Anatase

Uma primeira mistura foi preparada misturando simplesmente 2,0 g do gel preparado pelo método de Pechini com 5 mg de pós de anatase (Alfa Aesar, 99,9%). De referir que estes pós têm um tamanho de grão de 32 nm e uma densidade de 3,9 gcm^{-3} [35].

Uma segunda mistura foi preparada misturando agora os pós de anatase comercial com a solução de esferas. Neste processo substitui-se o líquido da suspensão de esferas de $1,0\ \mu\text{m}$ (209,4 mg) para etanol. Para isso foi necessário remover o solvente inicial. Assim, deixou-se um goblé com a suspensão de esferas numa estufa a $50\ ^\circ\text{C}$, durante cerca de 2 horas. Após esta secagem, (evaporação do solvente) colocou-se esse goblé em ultrassons e adicionou-se lentamente etanol, até obter uma boa dispersão. Verificou-se que 1 ml de etanol foi suficiente. A esta suspensão adicionou-se 14,15 mg de pós de TiO_2 na fase anatase. A quantidade a usar destes pós foi estimada da seguinte forma: considerou-se uma área quadrada de $0,196\ \text{cm}^2$ (área que é utilizada na produção das células solares), sendo assim possível determinar a razão entre os volumes das esferas e dos espaços entre elas. Assumindo uma camada de esferas o volume total é dado por

$$V_t = A \times D = 1,96 \times 10^{-5}\ \text{cm}^3 \quad (1)$$

onde, V_t é o volume total (esferas e espaços entre esferas), A representa a área e D o diâmetro das esferas.

O número de esferas necessário para ocupar uma camada será

$$\text{N.º esferas} = \left(\frac{L}{D}\right)^2 = \left(\frac{\sqrt{0,196}}{10^{-4}}\right)^2 = 1,96 \times 10^7\ \text{esferas} \quad (2)$$

onde, L representa o tamanho do lado do quadrado.

Então, o volume de todas as esferas é dado por

$$V_{t_e} = \frac{4}{3} \pi \times r_e^3 \times \text{N.º esferas} = 1,026 \times 10^{-5}\ \text{cm}^3 \quad (3)$$

O volume dos espaços entre esferas será obtido pela diferença da equação 1 com a equação 3. A razão entre volumes pode ser determinada, sendo para este caso:

$$R_{\text{entre volumes}} = \frac{V_t - V_e}{V_e} = 0,91 \quad (4)$$

Considerando uma massa de 209,4 mg, a massa de pós de TiO_2 necessária pode ser calculada de seguinte forma:

$$V_e = \frac{2\% \times M_s}{\rho_e} = 0,004 \text{ cm}^3 \quad (5)$$

$$M_{\text{pós}} = \rho_p \times V_v = \rho_p \times r_{\text{entre volumes}} \times V_e = 14,15 \text{ mg} \quad (6)$$

onde, V_e representa o volume de esferas que temos na suspensão de 209,4 mg e ρ_e a densidade de esferas e ρ_p a densidade dos pós. Pela Eq. 6, determinou-se que a quantidade de pós a utilizar, nestas condições, seria de 14,15 mg.

2.1.4. Preparação dos filmes

Com o objetivo de obter filmes com morfologia opala inversa, foram seguidas duas abordagens diferentes. A primeira consistiu na deposição do precursor de titânio que se encontra misturado com as esferas. A outra consistiu em depositar, numa primeira fase as esferas e, posteriormente o precursor do TiO_2 com o objetivo deste ocupar os espaços entre as esferas.

2.1.4.a Filmes preparados - primeira abordagem

Os filmes preparados utilizando as misturas descritas na secção 2.1.3.a foram obtidos pela técnica de spin-coating. Na figura 9 é apresentada a sequência seguida, referente à variação das rotações por minutos em função do tempo de aplicação por spin-coating, ou seja o programa utilizado na produção destes filmes por essa técnica. As amostras preparadas encontram-se descritas na tabela 2.

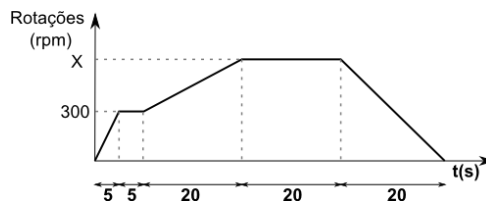


Fig. 9 – Esquema representativo do programa usado na produção de filmes finos por spin-coating, onde t representa o tempo em segundos, rpm as rotações por minuto e X rpm a rotação máxima utilizada que variou entre 500, 1000 e 1500 rpm (tabela 2 e 3).

Tabela 2 – Amostras preparadas de acordo com a primeira abordagem (mistura com esferas **2.1.3.a**), rampa de aquecimento térmico de 0,5 °C/min, tempo de patamar de 2 horas.

Número da amostra	Mistura de esferas (0,5 µm) com	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Rotações por minuto máximas
1	n-butóxido de titânio	250	500
2	n-butóxido de titânio	250	1000
3	n-butóxido de titânio	250	1500
4	isopropóxido de titânio	250	500
5	isopropóxido de titânio	250	1000
6	isopropóxido de titânio	250	1500

Na tabela 3 são apresentadas as amostras preparadas com o gel obtido pelo processo de Pechini misturado com esferas (secção **2.1.3.b**) bem como da solução com pós de anatase (secção **2.1.3.c**) com diferentes métodos de deposição.

A deposição por sedimentação consiste na aplicação da solução sobre o substrato deixando esta em repouso durante o tempo suficiente para que as partículas se depositem sobre a superfície do substrato. Neste caso o tempo usado foi de 15 minutos.

O método de vibração uniaxial consiste em submeter o substrato com a mistura já aplicada, a uma vibração segundo uma direção. Neste caso usou-se um vibrador com amplitude fixa e frequência de vibração de 50 Hz.

A vibração por ultrassons consistiu em colocar inicialmente sobre o substrato uma quantidade de solução submetendo-a a vibração com a frequência de 40 kHz. Neste caso e no caso do método de vibração uniaxial os ensaios ocorreram num período de 3 minutos.

Em todos os métodos anteriores os substratos usados foram previamente lavados com uma solução piranha que permite, além de remover resíduos orgânicos existentes na superfície do substrato, ativar quimicamente esta mesma superfície. A solução usada consistiu na mistura volúmica de 3:1 de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) com peróxido de hidrogénio (H₂O₂- 30% V/V). Neste procedimento os substratos foram imersos na solução piranha, durante 2 minutos seguindo-se uma lavagem com água desionizada. Posteriormente os filmes foram depositados usando os diferentes métodos de deposição (tabela 3, página 16).

Tabela 3 – Amostras preparadas com a mistura do gel (Pechini) com esferas de 0,5 μm e a solução de etanol com pós na fase anatase contendo esferas de 1,0 μm . Patamar de tratamento térmico de 2 horas.

Número da amostra	Deposição	Temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$)
<i>7-a / 7-b</i>	Sedimentação (Pechini)	300 (a) e 440 (b)
<i>8</i>	Vibração uniaxial (Pechini)	300 (a) e 440 (b)
<i>9</i>	Vibração ultrassônica (Pechini)	300 (a) e 440 (b)
<i>10</i>	Spin Coating 1500 rpm (Pechini)	300 (a) e 440 (b)
<i>11</i>	Sedimentação (Solução)	500 $^{\circ}\text{C}$ (a)
Rampa de tratamento térmico a) de 0,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.		

2.1.4.b Filmes preparados – segunda abordagem

Para a segunda abordagem, a deposição das esferas foi realizada pelos mesmos métodos explicados anteriormente: sedimentação, vibração uniaxial, vibração ultrassons e spin-coating com o objetivo de obter a estrutura opala e comparar a sua influência na organização da estrutura.

Do estudo realizado por M. Clara Gonçalves e colaboradores [36] conclui-se que uma diluição de esferas de poliestireno de 0,5 % em massa, origina uma melhor distribuição. Assim, no presente trabalho foi adotada esta razão mássica. Além disso, todos os substratos foram molhados em etanol antes da deposição das esferas com o objetivo de facilitar a sua organização/distribuição. Usa-se etanol pois este diminui a tensão superficial do substrato [36]. Estes filmes foram posteriormente submetidos a um tratamento térmico a 60 $^{\circ}\text{C}$, durante aproximadamente 5 minutos. Este tratamento tem como objetivo evaporar completamente o solvente ficando somente as esferas sobre o substrato. O uso de esferas com o diâmetro de 1 μm foi somente para facilitar a visualização da distribuição espacial das esferas através de microscopia ótica.

O passo seguinte consistiu na deposição do precursor que irá ocupar os espaços entre as esferas. Os resultados apresentados neste documento apenas dizem respeito ao uso do precursor preparado pelo método de Pechini uma vez que este é quimicamente estável. A deposição da resina foi realizada pela técnica de spin-coating, cujo programa utilizado encontra-se representado na figura 10. Com o objetivo de diminuir a espessura dos filmes, dilui-se o gel em água desionizada ou em etilenoglicol, diminuindo deste modo a viscosidade do gel. As amostras preparadas encontram-se descritas nas tabelas 4 a 7.

Tabela 4 – Amostras preparadas com deposição do gel misturado com esferas por spin-coating com 4000 rpm, sobre substrato de vidro, com esferas depositas por diferentes métodos e sujeitas a tratamento térmicos, realizados em forno pré-aquecido durante 30 minutos.

Número da amostra	Método de deposição das esferas	Tratamento térmico (°C)	Tamanho de esferas (µm)
<i>12-a / 12-b</i>	Sedimentação	250	0,5 / 1
<i>13</i>	Vibração Uniaxial	250	0,5
<i>14</i>	Vibração ultrassons	250	0,5
<i>15</i>	Spin Coating	250	0,5

Tabela 5 – Amostras preparadas com deposição das esferas de 1,0 µm por vibração ultrassónica, seguida da deposição do gel por spin-coating com 6000 rpm, tempo de patamar de tratamento térmico de 30 minutos, mas com diferentes diluições do gel, diferentes rampas de aquecimento, diferente número de deposições de esferas, substrato de silício para as amostras tratadas a 750 °C sendo as restante em substrato de vidro.

Número da amostra	Diluição mássica do gel de 1 para:	Rampa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Número de deposições de esferas
<i>16</i>	3 Água	0,5	450	1
<i>17</i>	3 Etileno glicol	0,5	450	1
<i>18</i>	3 Água	2,5	450	1
<i>19</i>	3 Etileno glicol	2,5	450	1
<i>20</i>	3 Água	5	450	1
<i>21</i>	3 Etileno glicol	5	450	1
<i>22</i>	3 Água	2,5	400	1
<i>23</i>	3 Água	2,5	500	1
<i>24</i>	3 Água	2,5	550	1
<i>25</i>	3 Água	2,5	600	1
<i>26</i>	3 Água	2,5	600	3
<i>27</i>	3 Água	2,5	600	6
<i>28</i>	3 Água	2,5	600	9
<i>29</i>	3 Água	2,5	750	1
<i>30</i>	3 Água	2,5	750	3
<i>31</i>	1 Água	2,5	550	1
<i>32</i>	1 Água	2,5	550	3
<i>33</i>	0,5 Água	2,5	550	1
<i>34</i>	0,5 Água	2,5	550	3
<i>35</i>	0,25 Água	2,5	550	1
<i>36</i>	0,25 Água	2,5	550	3
<i>37</i>	--	2,5	550	1
<i>38</i>	--	2,5	550	3
<i>39</i>	1 Água	2,5	550	1+1
<i>40</i>	1 Água	2,5	550	1+1+1

Nota: 1+1 e 1+1+1 designa o número de deposições de esferas e gel com tratamento térmico entre cada deposição, isto é após uma deposição de esferas, depositou-se o gel e submeteu-se o filme ao devido tratamento térmico. Este processo repetiu-se até atingir o número pretendido.

Tabela 6 – Amostras preparada com deposição de esferas de 1,0 μm por vibração ultrassónica, diluição mássica entre gel:água de 1:1, adição de 5 mg pós de TiO_2 anatase, deposição da mistura por spin-coating às 6000 rpm, rampa de aquecimento de 2,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com diferente número de deposições de esferas e substratos.

Número da amostra	Temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Substrato	Número de deposições de esferas
41	600	Vidro	1
42	600	Vidro	3
43	750	Silício	1
44	750	Silício	3

Tabela 7 – Amostras preparadas com deposição de esferas de 1,0 μm por vibração ultrassónica, utilizando substrato de vidro com camada condutora (FTO), tratamento térmico de 550 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de aquecimento de 2,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, tempo de patamar de 30 minutos.

Número da amostra	Diluição em massa 1 gel para:	Número de deposições de esferas
45	1 Água	1
46	1 Água	3
47	--	1
48	--	3

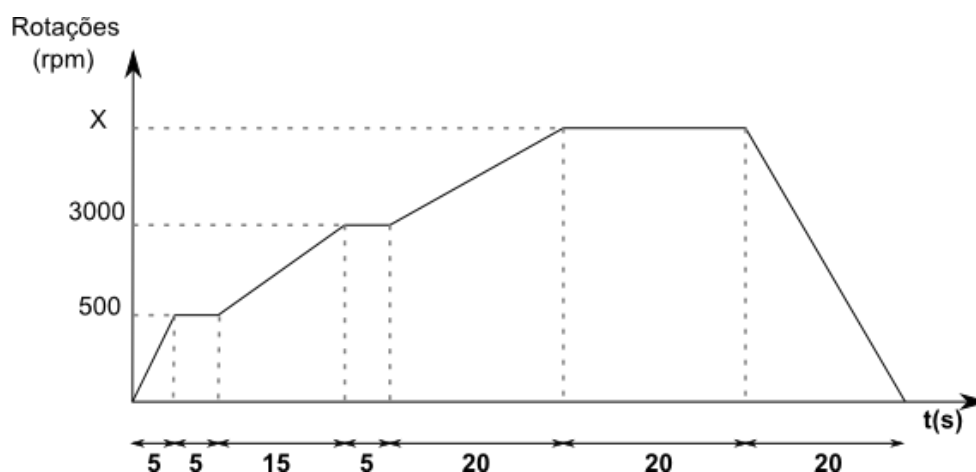


Fig. 10 – Esquema representativo do programa usado na produção de filmes finos por spin-coating, onde t representa o tempo em segundos, rpm as rotações por minuto e X rpm a rotação máxima utilizada que foi de 4000 e 6000 rpm (tabelas 4 a 7).

2.2. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização usadas neste trabalho permitiram analisar a estrutura e a morfologia das amostras. Assim, a caracterização estrutural foi realizada usando

difração de raios-X e espectroscopia de Raman. A caracterização morfológica foi realizada usando as técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varrimento.

2.2.1. Microscopia ótica

A microscopia ótica utiliza luz visível e um sistema de lentes que permite ampliar as imagens das amostras em análise. A composição ótica de um microscópio deste tipo é essencialmente constituída por um condensador, diafragma, lentes objetivas e lentes oculares. O condensador consiste num conjunto de duas ou mais lentes convergentes que orientam e espalham regularmente a luz emitida pela fonte luminosa sobre o campo de visão do microscópio. O diafragma é constituído por palhetas controláveis, permitindo regular a intensidade luminosa que incide no campo de visão do microscópio. As lentes objetivas permitem ampliar a imagem do objeto. As lentes oculares consistem num sistemas de lentes que permitem ampliar a imagem real dada pela objetiva, formando uma imagem virtual que se situa a uma distância de 25 cm dos olhos do observador

O fator mais significativo para a obtenção de uma boa imagem é o poder de resolução que se refere à capacidade que as lentes têm de separar as imagens de objetos próximos. O seu valor pode ser estimado pelo limite de resolução, ou seja a menor distância entre dois pontos para que eles apareçam individualizados. O limite de resolução pode então ser calculado utilizando a fórmula de Abbe

$$d = \frac{\lambda}{2NA_{obj}}$$

onde, λ representa o comprimento de onda da radiação eletromagnética que atinge a lente objetiva (luz visível varia entre 400 e 700 nm), NA_{obj} é a abertura numérica da lente objetiva que é uma característica específica dos sistemas de lentes, e é dada por:

$$NA = n * \sin(\theta)$$

onde n representa o índice de refração do meio percorrido pela luz entre o foco e a lente, θ o semiângulo de abertura do feixe de luz que atinge a lente colocada à distância focal do objeto. Quanto maior for a distância focal, menor será o semiângulo por conseguinte maior será o limite de resolução.

A abertura numérica para lentes objetivas é geralmente de 1,40 fazendo com que o limite de resolução teórico situar-se entre 0,14 e 0,25 μm .

A ampliação consiste no grau de aumento da imagem em relação ao objeto, e o seu valor total obtém-se pelo produto da ampliação da lente ocular com a lente objetiva. A lente ocular utilizada foi sempre de 10 vezes e a objetiva variou entre 50 e 100 vezes, perfazendo uma ampliação máxima de 1000 vezes. O microscópio utilizado foi um Olympus BH-2, as lentes objetivas são Neo Splan. As fotografias foram adquiridas por uma câmara de microscópio digital, ueye-UI-1460SE-C (3,1 Megapixel).

2.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica usada para observações de carácter morfológico. Este tipo de microscópio utiliza feixe de eletrões para produzir imagens ampliadas. A razão do seu uso é simples e deve-se ao maior poder de resolução. Os comprimentos de ondas óticos situam-se numa gama de centenas de nanómetros enquanto feixe de eletrões, de energia na ordem dos 15 keV, apresentam comprimentos de onda na gama de frações de nanómetros. Uma das desvantagens desta técnica, aplicadas às amostras obtidas é a necessidade de requerer uma preparação das amostras a ser analisada, mais precisamente de uma deposição de um filme condutor (carbono) que tem como objetivo evitar efeitos de acumulação de carga.



Fig. – 11 – Microscópio eletrónico de varrimento Departamento de Materiais – Universidade de Aveiro (Hitachi S4100).

2.2.3. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica de caracterização estrutural que tem como objetivo identificar a presença de diferentes fases cristalinas de uma amostra.

Ao incidir um feixe de radiação monocromática sobre uma estrutura periódica, onde a distância de separação é da mesma ordem de grandeza da radiação utilizada observam-se fenómenos de interferência construtiva das ondas dispersas pelos planos

paralelos da rede. Este fenómeno pode ser analisado tendo em conta a equação de Bragg, $n\lambda = 2d\sin(\theta)$, onde n representa a ordem de difração, λ o comprimento de onda utilizado, d a distância de separação interatômica e θ o ângulo de Bragg.

O padrão de difração de raios-X foi obtido num difractor X'Pert MPD Philips (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) a 40 kV, e 30 mA, com um monocromador de grafite, uma fenda de divergência automática (comprimento irradiado de 20,00 mm), uma fenda de receção progressiva (0,05 mm) e um suporte de amostras plana na configuração Bragg-Brentano (figura 12). Os dados foram recolhidos utilizando um passo de $0,02^\circ$ na gama de $10\text{-}60^\circ$ em 2θ permanecendo em cada intervalo 1 segundo. Foi ainda utilizado o modo de incidência rasante, onde o ângulo de incidência varia entre $0,2$ e 8° e cujo objetivo é maximizar as características estruturais do filme, minimizando a contribuições do substrato.

Esta técnica tem a vantagem de não de ser destrutível.

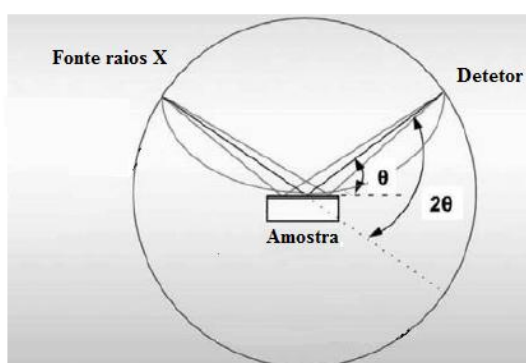


Fig. 12 – Configuração Bragg-Brentano adaptado de Dutta [37]

2.2.4. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica usada para detetar vibrações moleculares, o que nos permite obter informação em estruturas químicas e formas físicas com o objetivo de identificar substâncias a partir do seu espectro característico, tem ainda a finalidade de determinar quantitativamente a quantidade de substância na amostra.

Esta técnica consiste em incidir sobre um feixe de radiação monocromática, onde o campo elétrico irá conduzir a uma distorção da nuvem eletrónica da amostra com o consequente armazenamento de energia por parte das ligações químicas. Posteriormente a nuvem eletrónica irá relaxar fazendo com que a energia armazenada seja radiada. [38].

De acordo com a teórica clássica, e assumindo uma molécula diatômica, a dispersão de Raman pode ser explicada pelo seguinte: O campo elétrico (E) da onda eletromagnética (feixe laser) varia no tempo (t) e é descrita por $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ onde E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 a frequência do laser. Se a molécula diatômica for irradiada por esta luz será induzido um momento dipolar $P = \alpha E$, onde α é a polarizabilidade do material. Deste modo, se a molécula vibra com uma frequência ν_m o deslocamento nuclear dq pode descrito por $dq = q_0 \cos(2\pi\nu_m t)$, em que q_0 representa a amplitude de vibração. Para pequenas amplitudes de vibração, α é função linear de q . Assim a polarizabilidade pode ser expandida em série de Taylor em função de dq , em que o termo de 1ª ordem é dado por

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 dq$$

deste modo o momento dipolar é dado por

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}]$$

A polarização induzida contém os termos que correspondem a dipolos oscilantes que radiam a luz à frequência da radiação incidente, ν_0 (dispersão de Rayleigh), à diferença e soma de frequências, $\nu_0 \pm \nu_m$ onde ν_m é a frequência vibracional da molécula. As linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são denominadas respetivamente por *Stokes* e *anti-Stokes*. A figura 13 ilustra os dois processos de dispersão da luz, Rayleigh e Raman.

A extensão desta análise referente à molécula diatômica para as vibrações nos cristais requer que se considere que ocorre transferência de momento entre os fotões incidentes $\hbar\vec{k}_0$ e o modo vibracional (momento do cristal $\hbar\vec{q}$) de tal forma que os fotões dispersos tenham energia e momento expressos por $\hbar\omega_{disperso} = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{fonão}$ e $\hbar\vec{k}_{disperso} = \hbar\vec{k}_0 \pm \hbar\vec{q}_{fonão}$ conforme requerido pelas leis de conservação de energia e momento [39].

O comprimento de onda do laser utilizado foi sempre de 532 nm. Esta técnica, como a anterior, também não é destrutível.

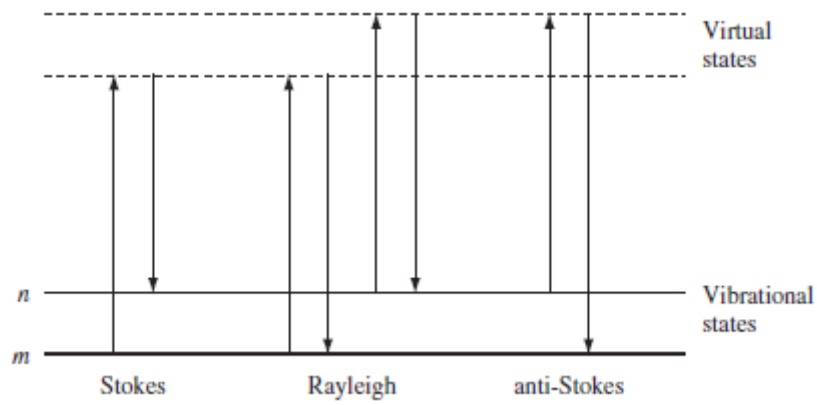


Fig. 13 – Diagrama dos processos de dispersão de Rayleigh e Raman. O estado vibracional m é o de menor energia, estados de energia superior encontram-se acima deste.

Capítulo 3 – Resultados e discussão

3.1. Análise estrutural e morfológica

3.1.1. Microscopia ótica

A figura 14 mostra as imagens das amostras **3** e **6**, preparadas por spin-coating com rotação de 1500 rpm (tabela 2, página 15), obtidas por microscopia ótica. Nestas imagens podemos observar a existência de aglomerados que podem estar associados aos precipitados que se formaram após a adição da suspensão de esferas. Nestas amostras não se encontrou nenhuma evidência da estrutura opala inversa.

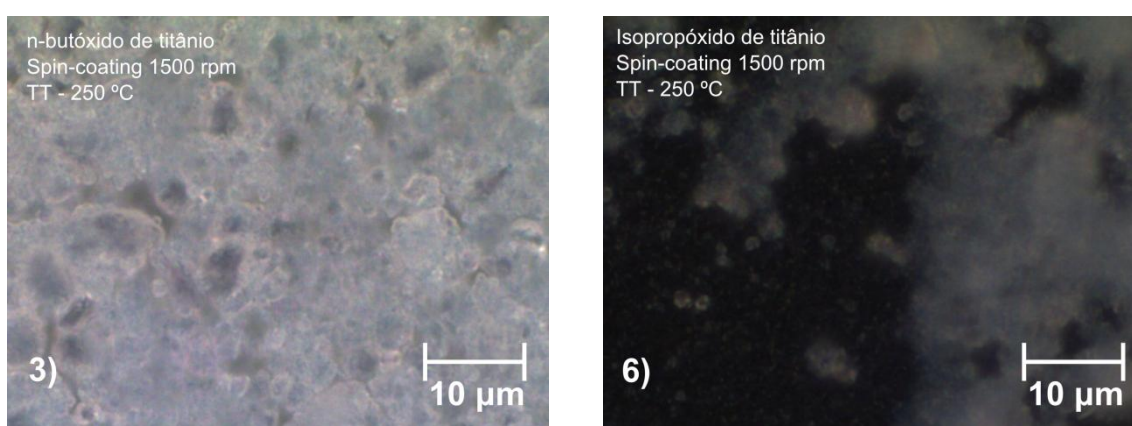


Fig. 14 – Imagens de microscopia ótica das amostras, **3** e **6**, onde TT significa tratamento térmico.

Com o objetivo de eliminar a formação de precipitados, preparou-se um gel de TiO_2 pelo método de Sol-Gel (processo de Pechini). A figura 15 apresenta imagens de microscopia ótica do filme **9**, preparado com o gel obtido pelo método de Pechini misturado com esferas e consolidado por ultrassons (tabela 3, página 16). Nesta imagem podemos observar diversos buracos, cuja origem dever-se-á a aglomerados de esferas que devido ao tratamento térmico usado (300 °C) evaporaram. Isto mostra uma não uniformidade da distribuição das esferas pelo substrato. O recozimento a uma temperatura mais elevada dá origem a um maior número de falhas no filme (espaços vazios – figura 15 –b). Este facto volta a indicar que as esferas não estão distribuídas homogeneamente. Isto pode dever-se à viscosidade do gel utilizado ser muito elevada. Salienta-se que não foram observadas diferenças significativas nas amostras preparadas com e sem o recurso à solução piranha.

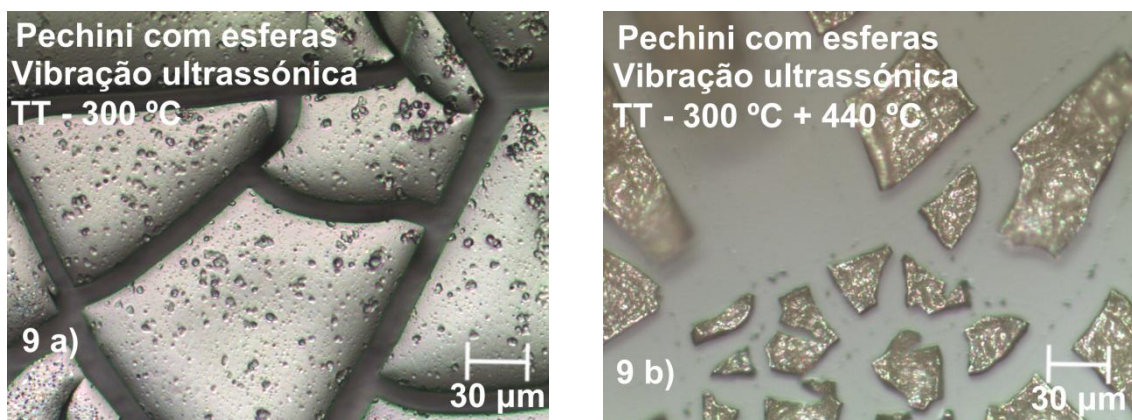


Fig. 15 – Imagens de microscopia ótica da amostra **9**, usando o gel de Pechini misturado com esferas de 0,5 µm, depositado por vibração ultrassônica, onde TT significa tratamento térmico que neste caso foi utilizado em a) 300 °C e b) 300 °C e posteriormente a 440 °C

A figura 16 mostra o resultado de uma nova tentativa para melhorar a distribuição de esferas. Nesta, preparou-se uma solução com pós de TiO_2 , já na fase anatase, com as esferas de 1 µm dispersas em etanol. Este procedimento encontra-se descrito na secção **2.1.3.c**. O método de deposição usado foi a sedimentação (amostra **II**). Analisando a figura 16 observa-se que a estrutura opala inversa continua a não ser visível. No entanto, a imagem sugere uma possível existência dessa estrutura mas numa camada inferior. Sugere-se que o facto de se ter várias camadas de esferas poderá dificultar a infiltração dos pós nos espaços entre as esferas das camadas inferiores, promovendo uma aglomeração dos pós na superfície do filme.

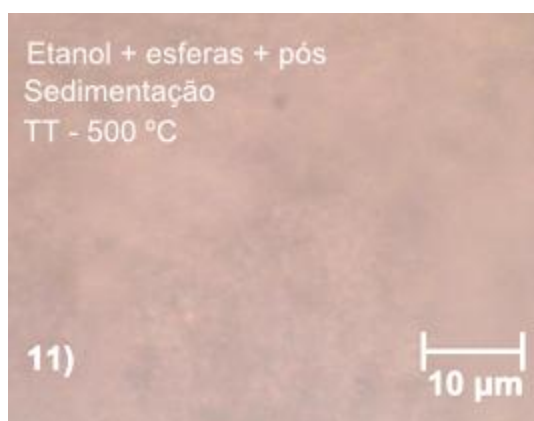


Fig. 16 – Imagem de microscopia ótica da amostra **II** solução com pós de TiO_2 .

Numa fase posterior foram preparadas amostras tendo em conta a abordagem descrita na secção **2.1.4.b**, que sucintamente consiste na deposição de esferas sobre o

substrato e posteriormente uma impregnação do precursor de TiO_2 . Na figura 17 são apresentadas imagens das amostras **12** a **15** (tabela 4, página 17) após a deposição das esferas de 0,5 μm . A primeira imagem, referente à amostra **12-a)** onde o método de deposição usado foi a sedimentação, mostra uma boa dispersão das esferas. No entanto, existem zonas com déficit de esferas. A amostra **13**, preparada sob vibração uniaxial revela que este método favorece a formação de zonas tipo “muralha”, isto é, várias camadas de esferas sobrepostas. No que diz respeito à amostra **14** preparada pelo método de vibração ultrassônica obteve-se uma boa distribuição das esferas, existindo zonas onde parece haver sobreposições de camadas de esferas (zonas azuladas). Na amostra **15** preparada por spin-coating é possível encontrar zonas semelhantes às observadas nas amostras anteriores. No entanto, existem mais espaços não ocupados por esferas. Verificou-se que este método de deposição das esferas é de difícil repetibilidade.

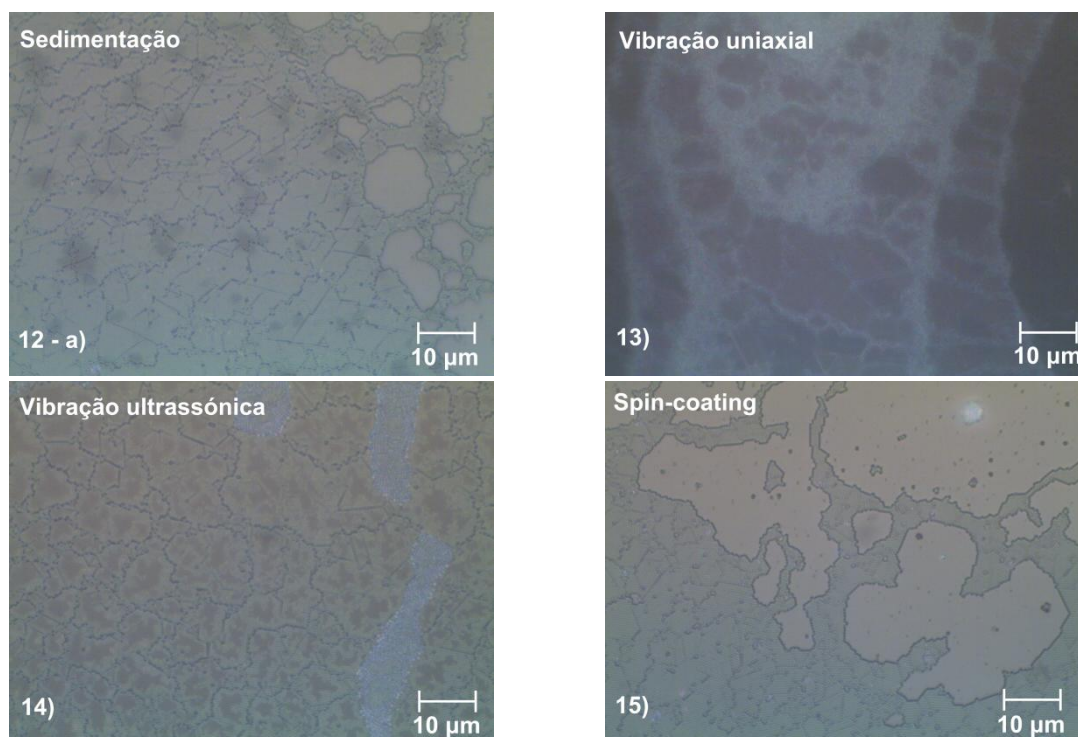


Fig. 17 – Imagens de microscopia ótica das amostras **12** a **15**, após deposição das esferas. **12 - a)** Sedimentação, **13)** vibração uniaxial, **14)** vibração ultrassons, **15)** spin-coating

A figura 18 mostra a morfologia da amostra **12-b)** (esferas de 1 μm) após a deposição do gel. Com o tratamento térmico à temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$ (tabela 4, página 17), foi possível formar zonas com a estrutura opala inversa. É de salientar que não foi possível observar, por microscopia ótica, este tipo de estrutura com esferas de 0,5 μm provavelmente devido à espessura do filme depositado ser superior ao diâmetro das

esferas. Deste modo, e para uma melhor observação da estrutura por microscopia ótica fixou-se o tamanho das esferas para 1,0 μm . Um aumento das rotações do processo de spin-coating foi também definido, com o objetivo final de obter filmes com menor espessura.

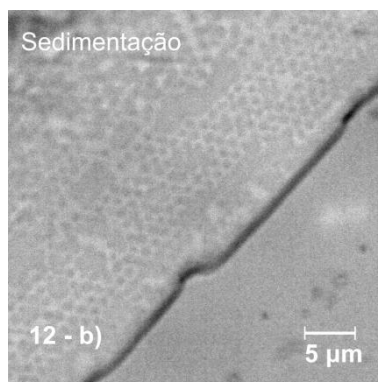


Fig. 18 – Imagem de microscopia ótica da amostra **12-b**, esferas com diâmetro de 1 μm .

Na figura 19, podemos comparar a morfologia macroscópica dos filmes em função da rampa de aquecimento do tratamento térmico, fixando o patamar de temperatura nos 450 °C durante 30 minutos. Esta temperatura de patamar foi escolhida com os objetivos de evaporar as esferas, e promover a cristalização do TiO_2 na fase anatase [40]. Estas imagens demonstram que o aumento linear de temperatura de 5 °C/min, prejudica a formação da estrutura opala inversa. Rampas de aquecimento inferiores (0,5 °C/min e 2,5 °C/min) favorecem esta formação. Como não se observou uma diferença significativa da morfologia das amostras tratadas com uma rampa de temperatura de 2,5 °C/min e 0,5 °C/min fixou-se este parâmetro nos 2,5 °C/min para todas as amostras seguintes. Estas amostras, tiveram ainda em conta uma diluição do gel de TiO_2 em água desionizada e também em etilenoglicol, (tabela 5, página 17) numa razão mássica de 1:3 (gel:água). Da análise das micrografias ótica verifica-se que a diluição em água apresenta melhores os resultados.

É apresentado na figura 20, as imagens referentes às amostras **25** a **28** que diferem no número de deposições. Nestas foram realizadas com 1, 3, 6 e 9, deposições de esferas, todas tratadas termicamente a 600 °C durante 30 minutos com a rampa de aquecimento térmico de 2,5 °C/min. Nestas amostras observou-se a formação da estrutura opala inversa. Verifica-se também, em todas estas amostras, uma distribuição quase homogênea da estrutura por toda a amostra. No entanto ainda se observa a existência de algumas zonas não preenchidas por esferas. A amostra **26**, comparativamente à amostra **25** apresenta

zonas com um maior número de camadas mas que se encontram minimamente organizadas. Esta análise teve como objetivo verificar a morfologia macroscópica das amostras numa maior área superficial, podendo assim aferir a influência do número de deposições de esferas. Nas amostras **27** e **28** observa-se uma maior desorganização da estrutura, o que já seria de esperar devido ao elevado número de deposições de esferas. Devido a esse facto, privilegiou-se o estudo das amostras com 1 e 3 deposições de esferas. Salienta-se que a deposição das esferas foi realizada sequencialmente, ou seja, após a secagem das esferas a 60 °C, repetiu-se a sua deposição até atingir o número pretendido.

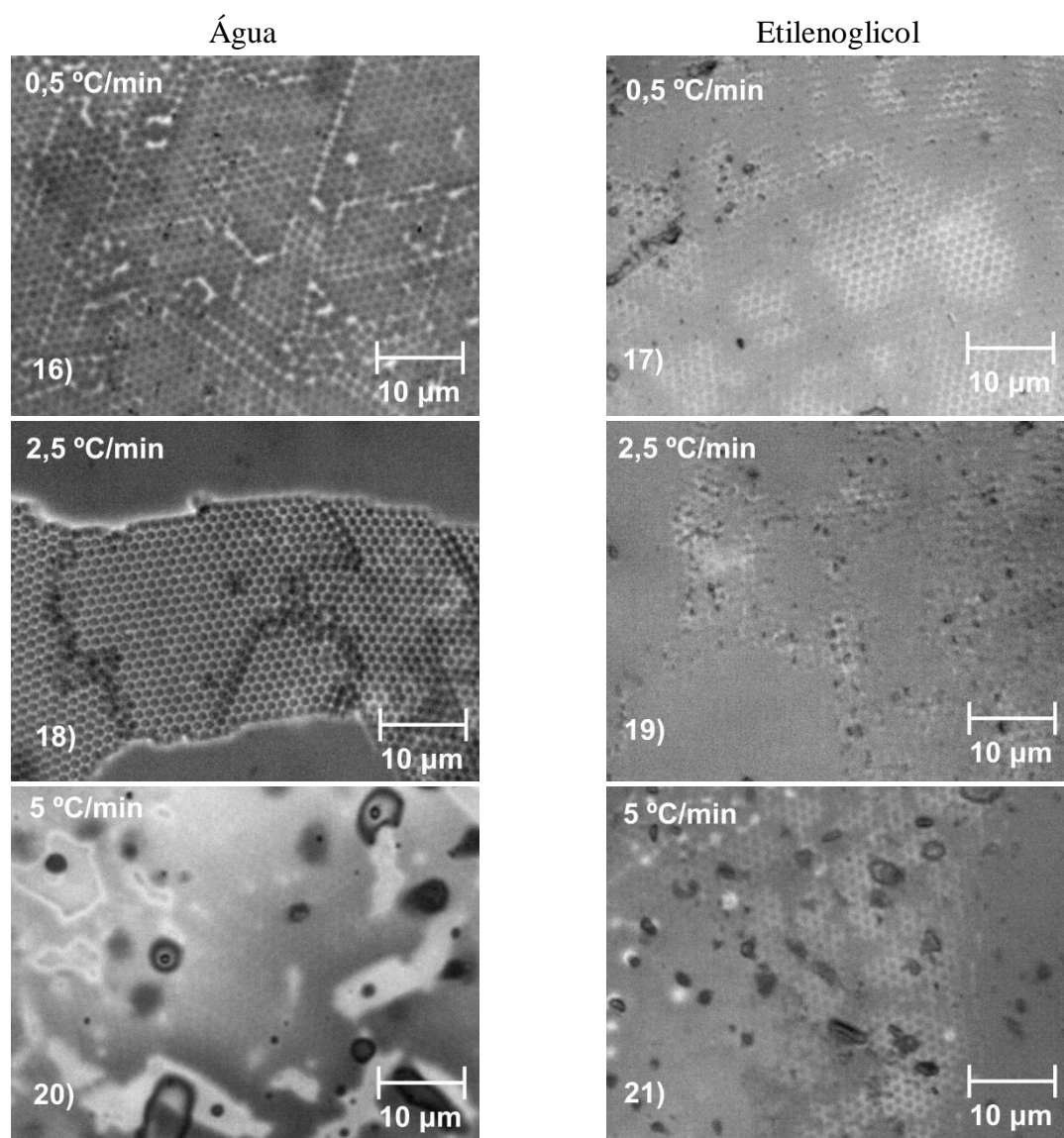


Fig. 19 – Imagens microscopia ótica das amostras **16** a **21**, gel diluído em diferentes meios (água e etilenoglicol), tratadas térmicamente com diferentes rampa de aquecimento.

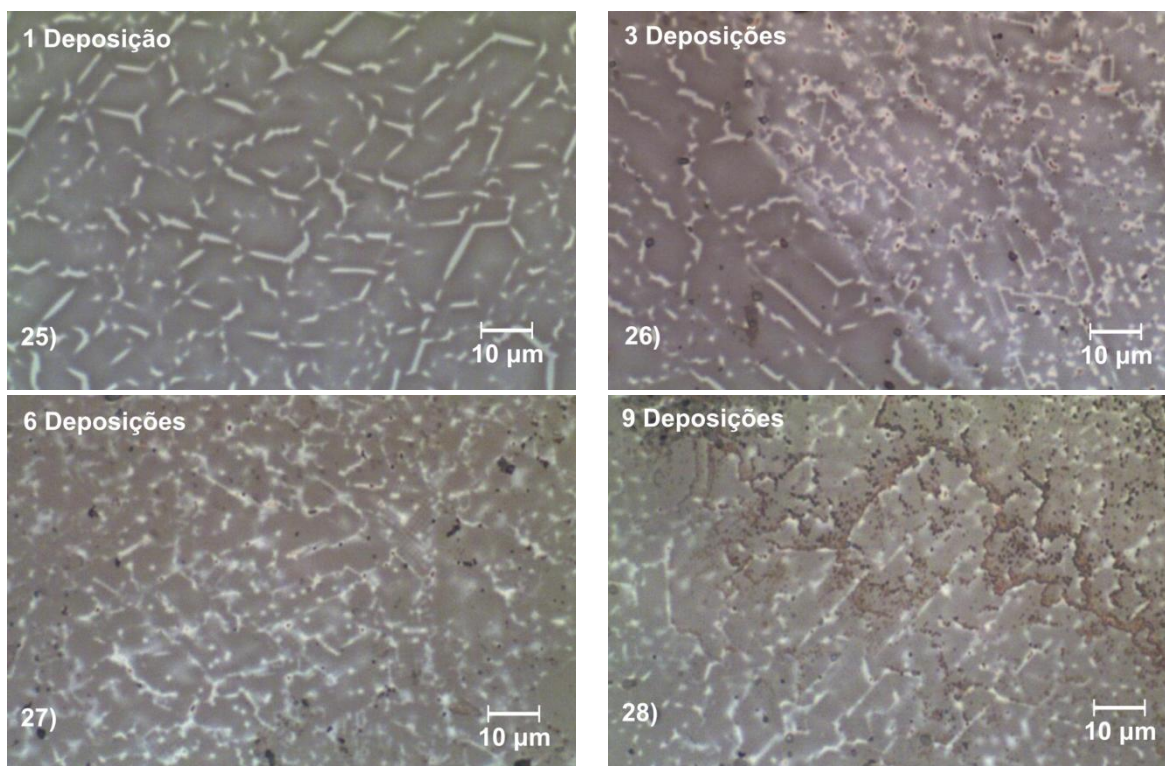


Fig. 20 – Imagens de microscopia ótica das amostras **25** a **28**, tratadas termicamente a 600 °C, com diferentes número de deposições de esferas.

3.1.2 - Raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras **16**, **18** e **22**, que diferem no tratamento térmico aplicado que é respetivamente de 450 °C (0,5°C/min), 450 °C (2,5 °C/min) e 400 °C (2,5 °C/min), são apresentados na figura 21 a). Estes espectros mostram que os filmes apresentam uma estrutura amorfa. O mesmo se verificou para as amostras **28** e **31**, que diferem da temperatura de tratamento térmico, 600 e 550 °C, do número de deposições de esferas, 9 e 1, e da diluição do gel, 1:3 e 1:1, bem como para as amostras **39** e **40** tratadas termicamente a 550 °C, e que diferem no número de deposições de esferas e gel (1+1 e 1+1+1, respetivamente).

A figura 21 d) mostra os difractogramas relativo às amostras **45**, **46** e **47**, todas obtidas usando um substrato de vidro condutor (tabela 7, página 18). Todos os fenómenos de difração detetados nestas amostras são devidos à estrutura cristalina da camada condutora de óxido de estanho fluorado (FTO – **secção 2.1.1.b**).

Nas amostras preparadas em substrato de silício, cujos difratogramas são apresentados na figura 21 e) verificou-se a existência de fenómenos de difração associados ao substrato, mas também ao óxido de silício (SiO₂). De referir que estes substratos não sofreram qualquer tratamento prévio para remoção de uma possível camada de óxido.

Neste difratograma a difração centrada aos $2\theta \sim 28^\circ$, associada ao silício é minimizada através de um atenuador de níquel existente no difractómetro utilizado.

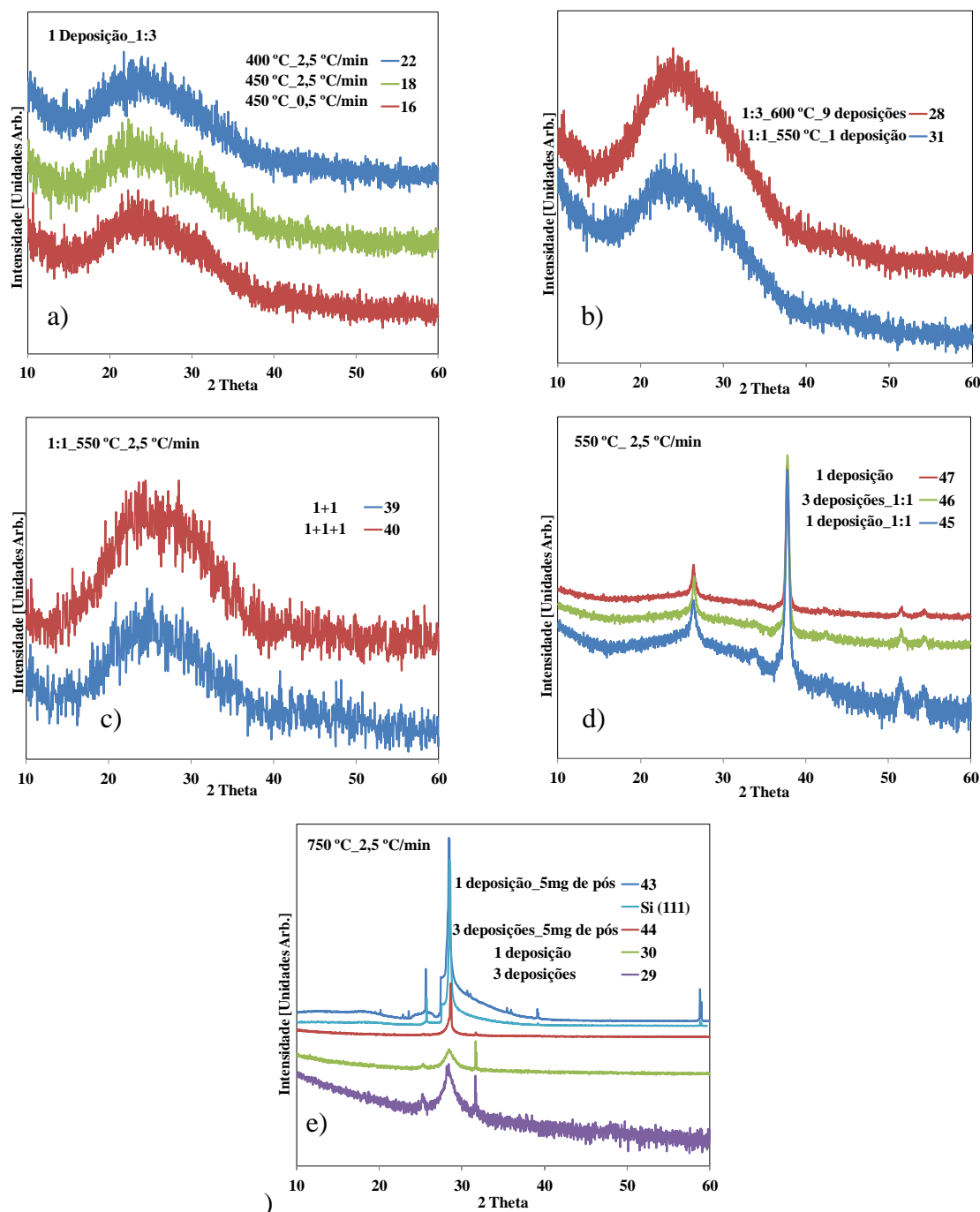


Fig. 21 – Difratogramas de raios-X de amostras a) Substrato de vidro tratadas termicamente a diferentes temperatura e rampas de aquecimento – b) Substrato de vidro com diferente número de deposições de esferas, tratamento térmico, diluição do gel; c) Substrato de vidro com diferentes número de deposições esferas e gel, obtida em modo rasante d) amostras em substrato de vidro com camada condutora (FTO), com e sem diluição do gel, diferente número de deposições de esferas; e) substrato de silício, com diferente número de deposições de esferas, com e sem pós de TiO_2 .

3.1.3 – Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica interessante para o estudo estrutural do TiO_2 , uma vez que as suas fases cristalinas apresentam uma elevada sensibilidade a este tipo de caracterização, permitindo obter informação sobre a existência ou não de cristalinidade, o tipo de fase, ou fases presentes e o grau de pureza da fase. A fase Rutilo, apresenta um sistema cristalino tetragonal (figura 1, página 2), pertence ao grupo espacial ($P4_2/mmm$) [11] e contém 4 modos de Raman ativos [41]. A estrutura Anatase apresenta o mesmo sistema cristalino, pertence ao grupo espacial $I4_1/amd$ [11] e tem 6 modos de Raman ativos [41]. A fase broquite cristalina no sistema ortorrômbico (figura 1, página 2) e pertence ao grupo espacial $Pbca$. De acordo com a teoria de grupos, esta fase apresenta 69 modos óticos dos quais 36 são ativos em Raman ($9 A_{1g} + 9 B_{1g} + 9 B_{2g} + 9 B_{3g}$ [42]. Tompsett e colaboradores conseguiram identificar as bandas relativas às duas primeiras fases e algumas das bandas de vibração da fase broquite. A tabela 8 resume os modos de vibração de Raman do TiO_2 nas diferentes fases cristalinas. O modo E_g está relacionado com vibrações O-O enquanto o modo A_{1g} corresponde a vibrações O-Ti [43].

Tabela 8 – Modos de vibração de espectroscopia Raman das diferentes fases de TiO_2 (cm^{-1}) onde, (w), (m), (s), (vs) significa que estas bandas são de fraca, média, forte, muito forte intensidade neste tipo de espectroscopia, sh significa ombro (“sholder”) [44].

Rutilo	Anatase	Broquite
		128 (s) A_{1g}
		135 (w) B_{1g}
143 (w) B_{1g}	144 E_g (vs)	153 (vs) A_{1g}
	198 E_g (w)	172 (sh) B_{3g}
		195 (w) A_{1g}
		214 (w) B_{1g}
235 (b,m) combinado		247 (m) A_{1g}
273 (sh)		288 (w) B_{3g}
320 (w)	320 (vw) combinado	322 (w) B_{1g}
357 (w)		366 (w) B_{2g}
	397 (m) B_{1g}	396 (sh) B_{2g}
		412 (w) A_{1g}
449 (s) E_g		454 (w) B_{3g}
	516 B_{1g} (m) A_{1g} , B_{1g}	461 (w) B_{2g}
		502 (w) B_{1g}
		545 (w) B_{3g}
		584 (w) B_{2g}
610 (s) A_{1g}	639 E_g (m)	618 (sh) B_{3g}
	695 (vw) combinado	636 (s) A_{1g}
826 (w) B_{2g}		

A figura 22 a) e 22 b) apresentam os espectros de Raman de amostras tratadas a diferentes temperaturas e com diferentes números de deposições de esferas. Da análise dos espectros apenas foram detetadas bandas de vibração na amostra **28** (9 deposições de esferas), estando relacionadas com vibrações associadas à fase broquite (128 e 195 cm^{-1} – tabela 8, página 32).

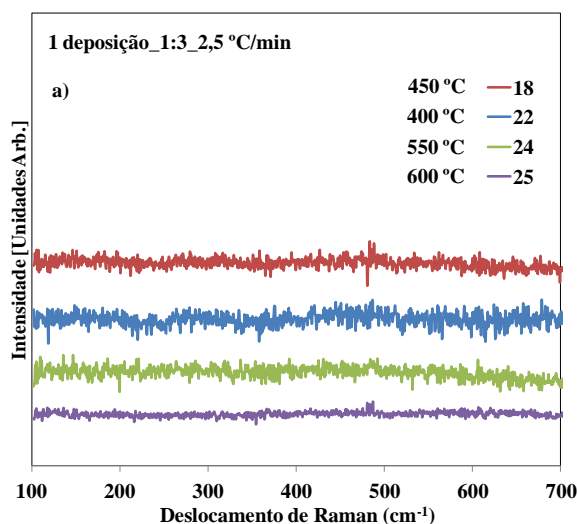


Fig. 22 a) – Espectros de Raman das amostras com diferentes temperaturas de tratamentos térmico (400, 450, 550 e 600 °C).

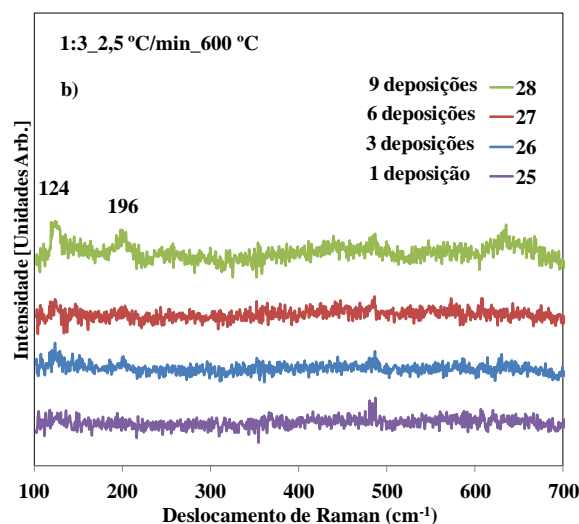


Fig. 22 b) – Espectros de Raman de amostras que diferem no número de deposições de esferas (1, 3, 6 e 9)

Na figura 23, apresentam-se os espectros de Raman das amostras **29** e **30**, preparadas em substrato de silício com diferente número de deposições de esferas (1 e 3). As imagens ao lado do gráfico mostram a região onde o feixe laser incidiu em cada amostra. Da análise deste espectro e atendendo à tabela 8 podemos identificar a presença da fase anatase devido à deteção das bandas de vibrações centradas aos 144 , 198 , 395 e 640 cm^{-1} , que são características desta fase (tabela 8, página 32). A banda encontrada 306 cm^{-1} pode estar associada a um *sobreton* da banda centrada 153 cm^{-1} , associada à fase broquite. O modo observado aos 619 cm^{-1} é também associado a essa fase. Assim, este filme apresenta duas fases cristalinas diferentes, não detetadas por difração de raios-X (figura 20) provavelmente devido à pequena quantidade existente. Um outro aspeto interessante é o facto da deteção de bandas com elevada intensidade, associadas à fase anatase, apenas ocorrer numa amostra onde o substrato tem uma orientação cristalina preferencial. De referir que o modo de vibração centrado a 520 cm^{-1} é característico do silício.

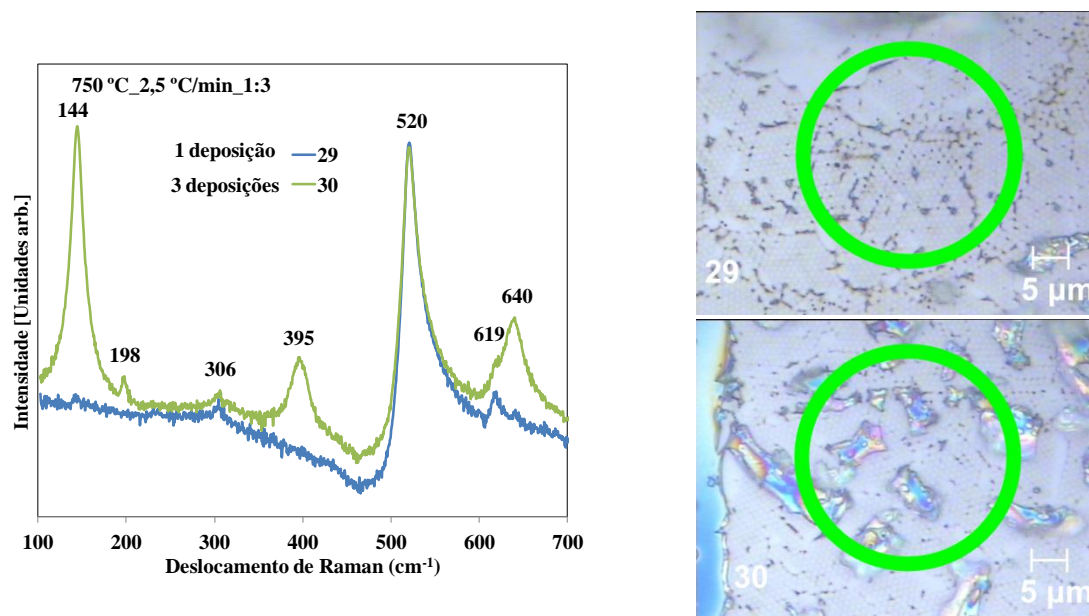


Fig. 23 – Espectros de Raman das amostras **29** e **30**, diferente número de deposições de esferas (1 e 3), em substrato de silício.

A figura 24 apresenta os espectros de Raman das amostras **31** e **33**, ambas apenas com uma deposição de esferas, diferindo na diluição do gel com água (razão mássica de 1:1 e 2:1, respetivamente). Novamente as imagens óticas ao lado do gráfico mostram a região onde o feixe laser incidiu. Da análise destes espectros sugere-se que a diminuição da viscosidade do gel, usando água, irá favorecer a impregnação deste nos espaços entre as esferas numa maior quantidade. Além disso é interessante verificar que estas amostras, tratadas a 550 °C, apresentam essencialmente modos de vibração associadas à fase broquite. Contudo, a diluição do gel numa razão de 1:3 (amostra **24**) não favoreceu a formação de uma fase cristalina o que sugere a existência de um valor ótimo deste parâmetro.

Aumentando o número de deposições de esferas de 1 para 3, verifica-se que a diluição do gel na razão mássica de 1:1 favorece a cristalização (figura 25). Novamente as bandas de vibração características da fase broquite são as observadas.

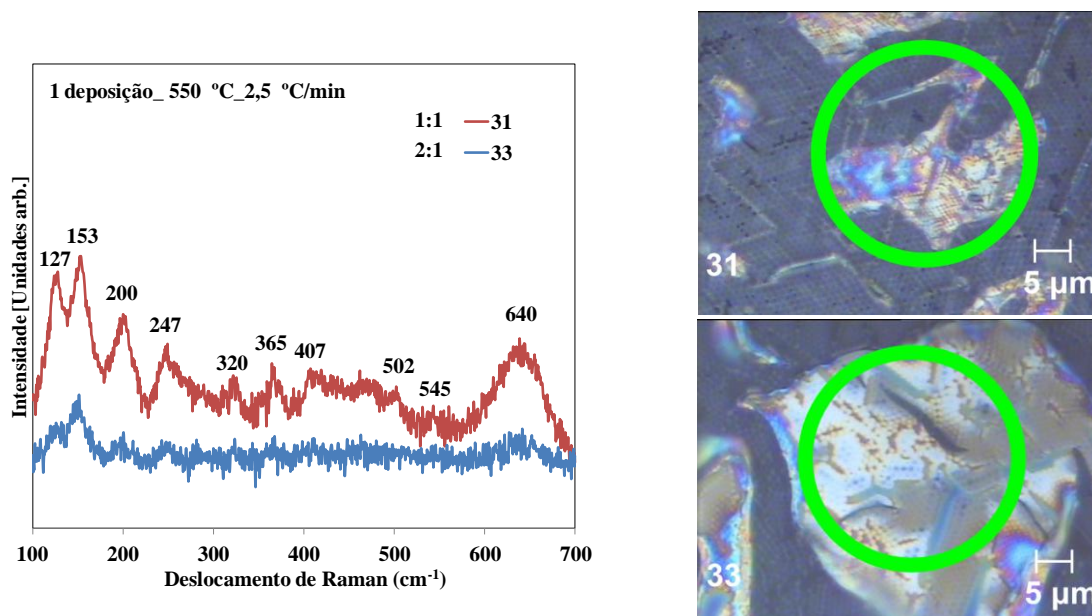


Fig.- 24 – Espectros de Raman das amostras **31** e **33** gel com diferentes diluições (0,5 e 1)

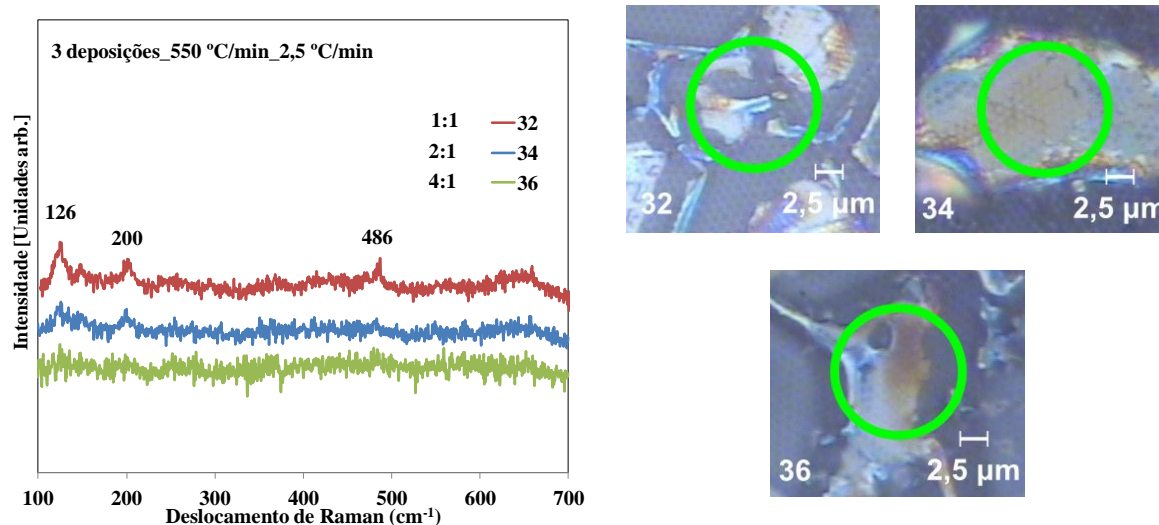


Fig. 25 - Espectros de Raman das amostras **32**, **34** e **36** com diferentes diluições do gel (1 a 0,25).

A figura 26 mostra os espectros de Raman das amostras **31**, **39** e **40**. A diferença entre estas amostras é o número de deposições de esferas e gel: 1; 1+1; e 1+1+1 respetivamente. De salientar que o tratamento térmico foi repetido entre cada deposição de esferas e gel. Como podemos observar nas imagens ao lado do gráfico o aumento do número de deposições parece prejudicar a formação da estrutura opala inversa.

No que diz respeito ao espectro de Raman destas amostras verifica-se que a intensidade da banda centrada aos 126 cm^{-1} , associada com a fase broquite, aumenta com o aumento do número de deposições.

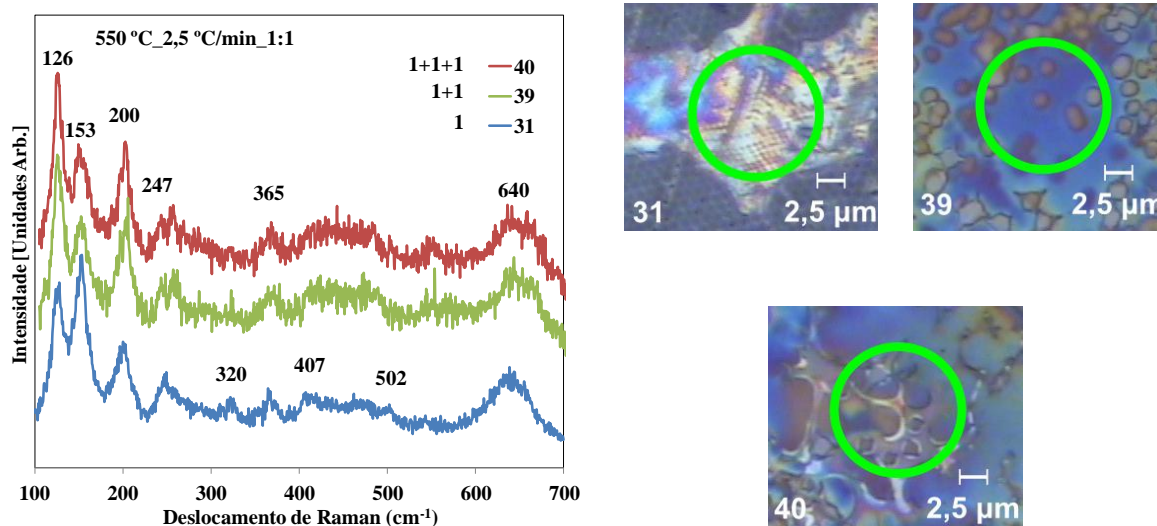


Fig. 26 – Espectros de Raman das amostras **31**, **39** e **40** aumento do número de deposições: 1; 1+1; 1+1+1

A figura 27 apresenta os resultados de Raman obtidos na amostra **31**, que foi tratada termicamente a 550 °C e onde o gel usado foi diluído em água na proporção de 1:1. Esta análise foi efetuada em duas zonas diferentes da mesma amostra verificando-se que a estrutura opala inversa é claramente observada apenas na zona 2. De referir que a região com uma coloração amarelo-branco observada na zona 1 deve estar associada a um excesso de solução. Da análise do espectro de Raman verifica-se que a zona 1 apresenta as bandas associada à fase broquite, nomeadamente ao modo A_{1g} ($127, 153, 200, 247, 640\text{ cm}^{-1}$) e ao modo B_{1g} ($320, 365, 502$). A banda, de fraca intensidade, centrada aos 545 cm^{-1} poderá ser atribuída ao modo B_{3g} [44] e a banda aos 407 cm^{-1} deverá corresponder ao modo A_{1g} (412 cm^{-1}) da mesma fase. A zona 2 não apresenta qualquer modo de vibração sugerindo que a estrutura apresenta uma natureza amorfa ou a quantidade de fase cristalina existente não é suficiente para ser detetada.

Na figura 28, é apresentado o espectro de Raman correspondente a diferentes zonas da amostra **38**. Esta amostra difere da anterior (amostra **31**) apenas na diluição do gel que neste caso não foi realizado. A existência de zonas onde se observou a estrutura opala

inversa, uma quantidade excessiva de gel e zonas onde não se observou qualquer tipo de estrutura mostra que este processo dá origem a amostras não uniformes. Apenas na zona 3, onde a estrutura opala inversa é claramente observada, não foi possível detetar modos de vibração associados à fase broquite.

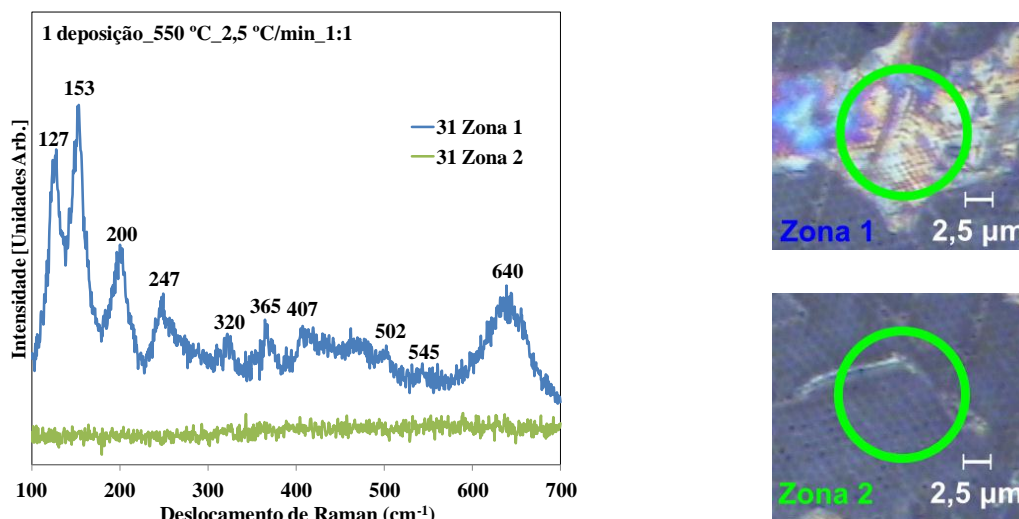


Fig. 27 – Espectroscopia de Raman da amostra **31** em duas zonas distintas.

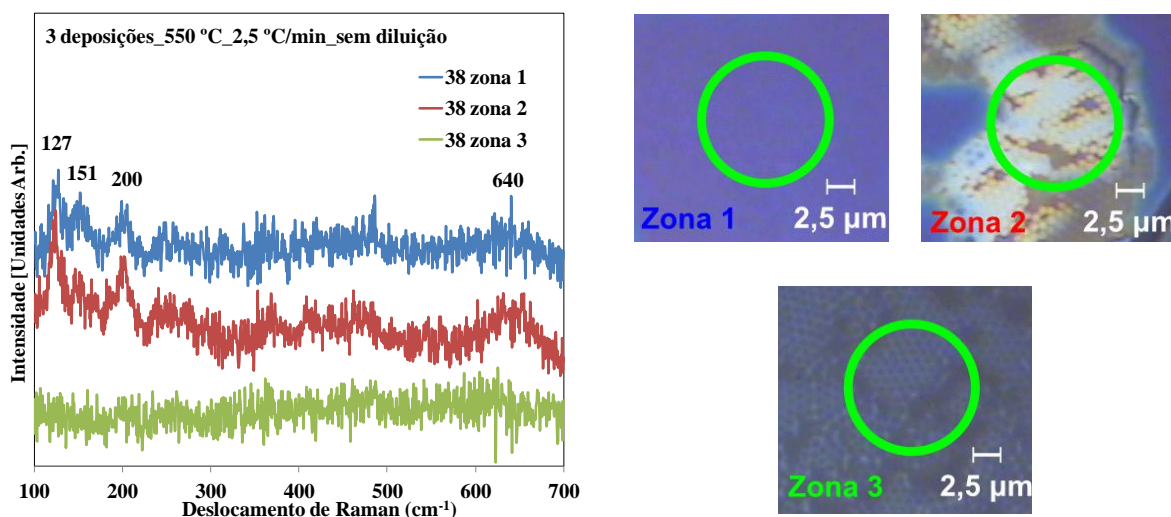


Fig. 28 – Espectro de Raman da amostra **38** em 3 zonas distintas.

A figura 29 mostra o resultado de espectroscopia de Raman das amostras preparadas em substrato de vidro, com uma camada condutora e tratadas termicamente a 550 °C (amostras **45** e **46**). Da análise verifica-se a existência de modos de vibração associada à fase cristalina de anatase. Nestas amostras não foram detetados qualquer

modos de vibração característicos da broquite. Este resultado sugere que a existência de um substrato eletricamente condutor e cristalino favorece a formação da fase pretendida. Verifica-se também que o aumento do número de deposições promove um aumento da quantidade da fase cristalina anatase existente no filme.

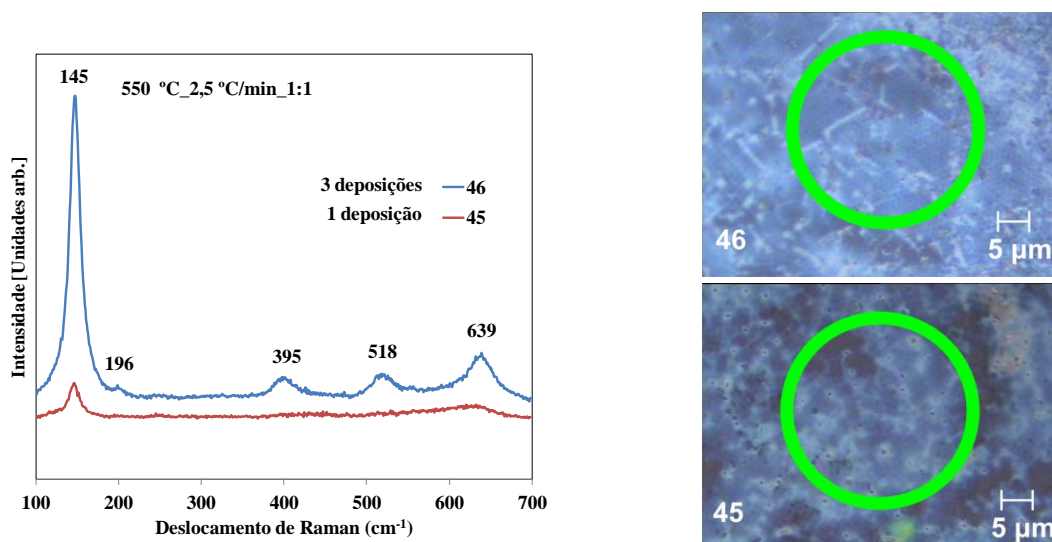


Fig. 29 – Espectros de Raman das amostras **45** e **46** cuja diferença é o número de deposições de esferas, 1 e 3 respetivamente.

Os espectros apresentados na figura 30 correspondem às amostras **46** e **48**. A diferença entre estas amostras é a diluição do gel em água (1:1 e sem diluição respetivamente). Como anteriormente verifica-se a presença de modos de vibração associados à fase anatase.

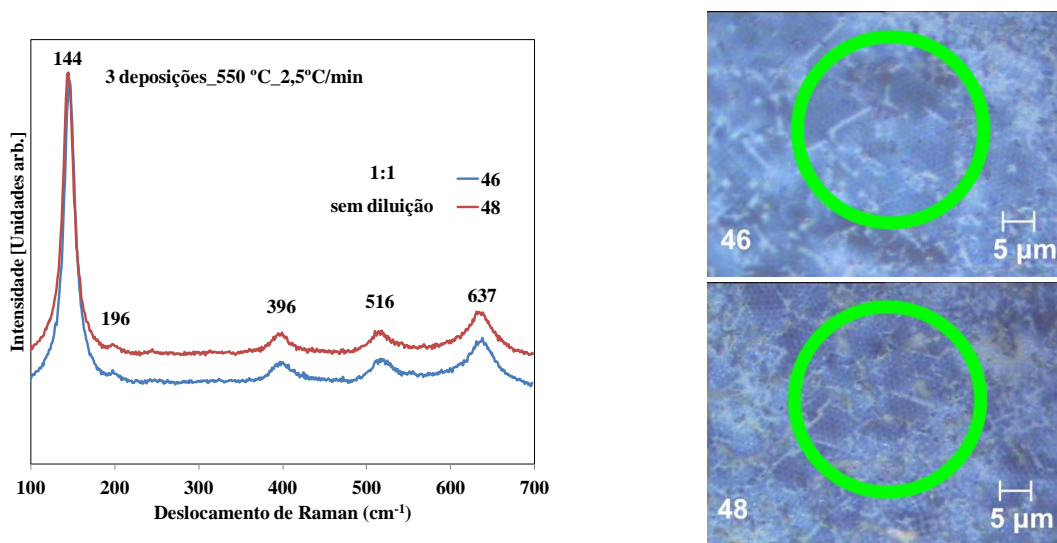


Fig. 30 – Espectros de Raman das amostras **46** e **48** cuja diferença é a diluição do gel.

3.1.2 – Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

A figura 31 apresenta uma imagem de MEV da amostras **38**, onde é possível visualizar a estrutura opala inversa. Os espaços deixados pelas esferas têm um espaçamento semelhante ao diâmetro das esferas ($1\ \mu\text{m}$). Os pontos brancos que são observados nesta imagem (canto superior esquerdo) devem-se a uma maior quantidade de gel depositado nessa zona, o que indica uma distribuição não uniforme. Além disso observam-se dois diferentes tipos de arranjo que as esferas poder formar (quadrado ou hexagonal). A figura 32 mostra este tipo de arranjos. Assim, a formação de uma estrutura do tipo quadrada irá produzir um espaço entre as esferas superior ao hexagonal justificando assim a maior quantidade de gel nessas zonas.

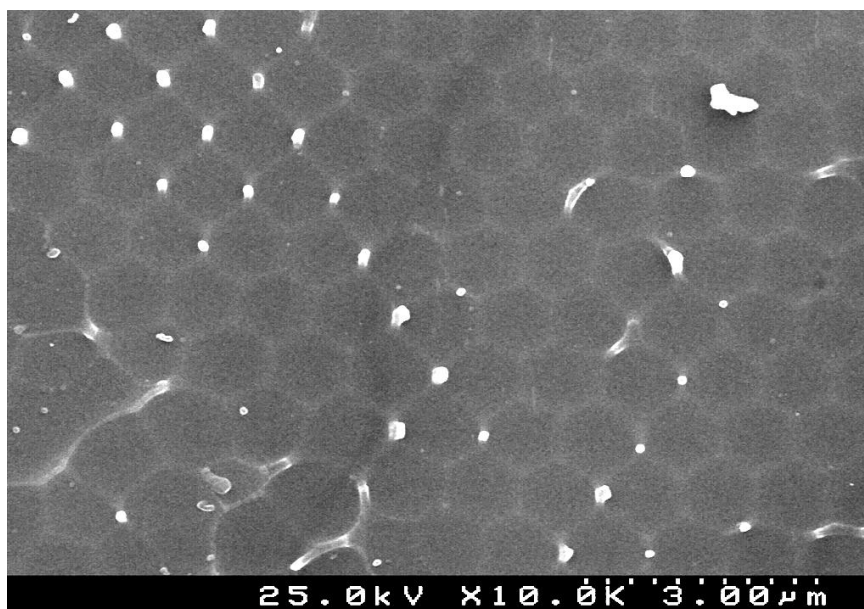


Fig. 31 – Imagem de MEV da amostra **38**, sem diluição do gel e com 3 deposições de esferas.

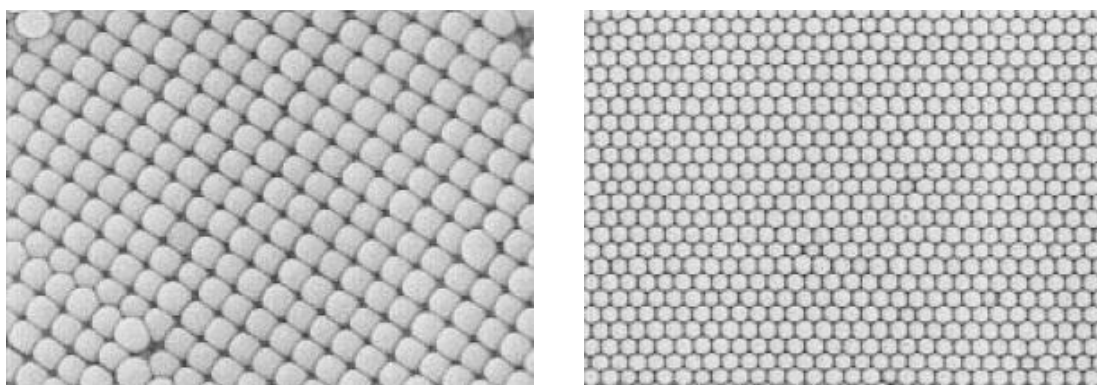


Fig. 32 – Diferentes arranjos que as esferas podem formar a) quadrado, b) hexagonal [28].

A imagem de MEV, apresentada na figura 33, correspondente à amostra **43** (substrato de silício com pós de TiO_2 anatase), onde se pode observar claramente a formação da estrutura opala inversa. As paredes desta estrutura são constituídas por grãos de TiO_2 na fase anatase.

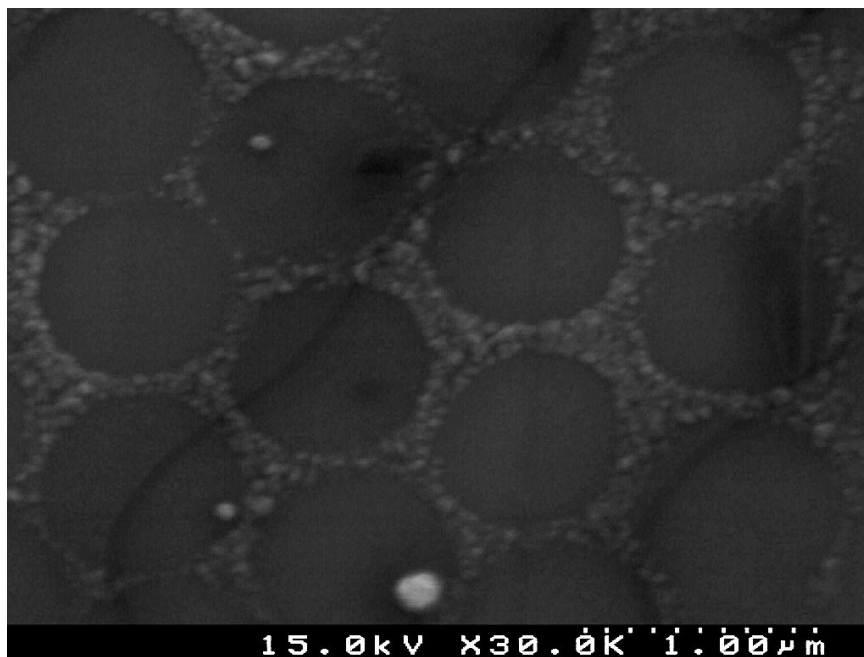


Fig. 33– Imagem de MEV da amostra **43** substrato de silício gel com pós de anatase.

3.2 Análise estatística da estrutura opala inversa

Com o auxílio do *software* de tratamento de imagem, *ImageJ*, foi possível determinar uma média das áreas dos vazios. Aproximando essas áreas a círculos é possível estimar o seu diâmetro e verificar se este é da ordem do diâmetro das esferas depositadas. A imagem utilizada para esta análise (figura 34 a)) diz respeito à amostra **18** onde as esferas utilizadas têm um diâmetro de 1 μm . A figura 34 b) representa o resultado do tratamento efetuado à imagem para a detecção dos vazios e a figura 34 c) a imagem inversa.

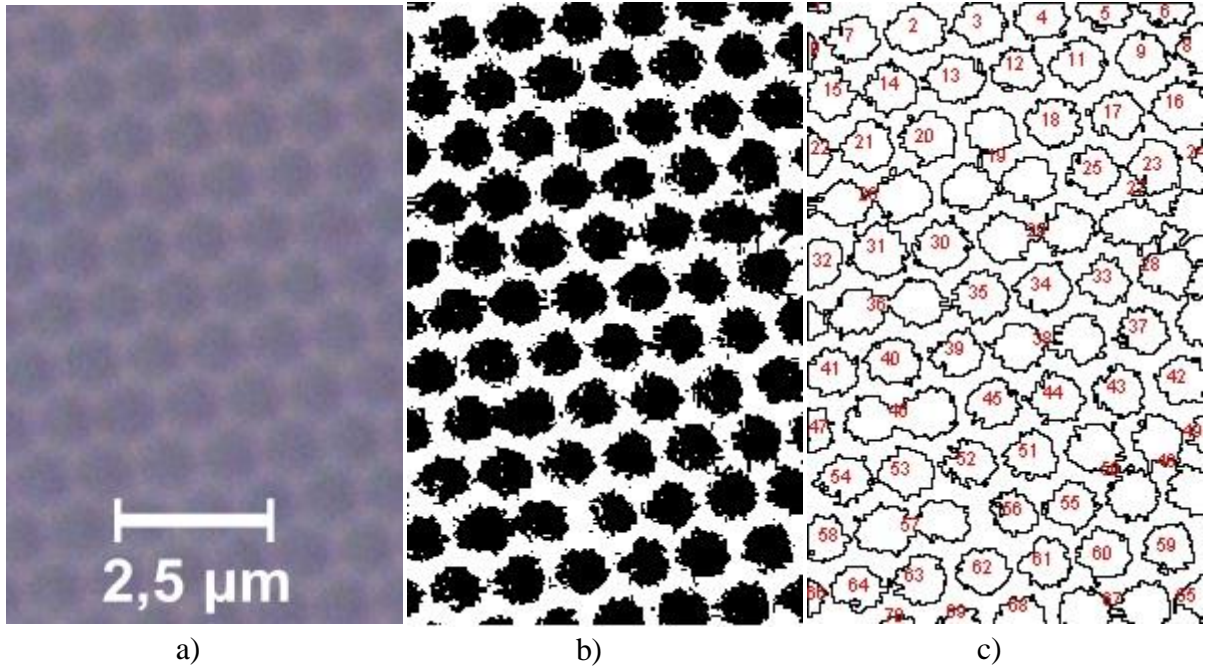


Fig. 34 – Região da amostra *18*, a) original. b) resultado do tratamento para detecção dos vazios c) vazios detetados.

O programa calcula a área de cada vazio detetado (34 c)). Na figura 35 é apresentado um histograma de áreas dos vazios detetados, que neste caso foram 70. Como se pode observar no histograma existe uma maior contagem no intervalo $[0,7 ; 0,8]$ (21 contagens). As áreas menores que $0,6 \mu\text{m}^2$ não representam a totalidade dos vazios devendo-se às margens da região selecionada. Para áreas maiores do que $1,0 \mu\text{m}^2$ estão associadas, principalmente, zonas onde supostamente existem dois vazios interligados. Assim, e atendendo a este histograma a região aceitável da área dos vazios situa-se no intervalo $[0,7 ; 0,9]$. Deste modo, realizou-se uma média dessas áreas obtendo-se para a área de cada vazio o valor médio de $0,8 \mu\text{m}^2$ ($0,798 \mu\text{m}^2$). Assumindo que estes vazios são, aproximadamente, círculos é possível calcular o diâmetro associado.

$$D = 2 \times \sqrt{\frac{A}{\pi}} = 1,008 \mu\text{m}$$

Deste modo, verificamos que os vazios são, como esperado, da ordem do tamanho das esferas utilizadas ($1 \mu\text{m}$).

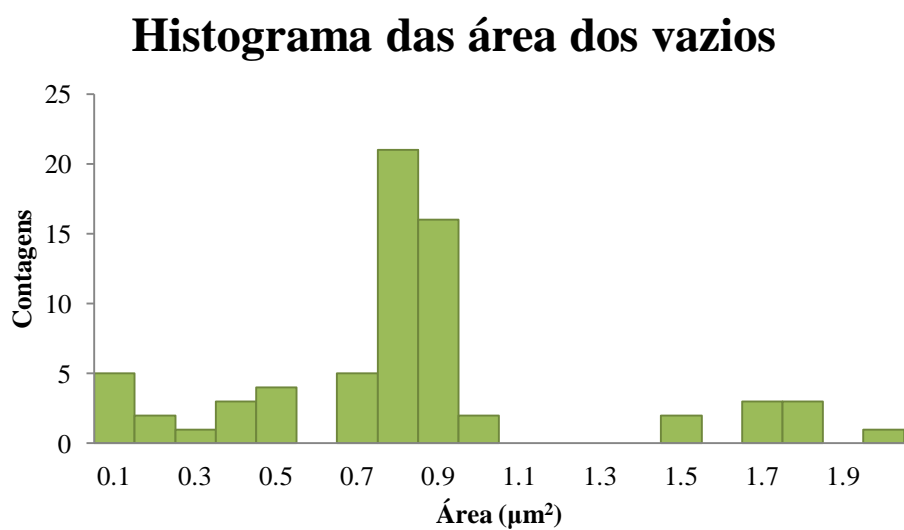


Fig. 35 – Histograma da área dos vazios detetados pelo *software ImageJ*.

Capítulo 4 – Considerações finais

4.1 - Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a preparação de estrutura com uma morfologia periódica de TiO_2 , baseada na estrutura opala inversa. Para tal estudaram-se vários parâmetros como o tipo de substrato, tamanho de esferas, métodos de deposição, tipos de precursores de TiO_2 e tratamentos térmicos.

A obtenção da estrutura opala inversa é conseguida depositando as esferas através do método de vibração ultrassónica, usando um gel de TiO_2 preparado pelo processo de Pechini diluído em água na razão mássica de 1:1, tratado termicamente com uma rampa inferior a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A obtenção de uma estrutura cristalina é favorecida quando se utiliza um substrato eletricamente condutor e com orientação cristalina preferencial. A temperatura de tratamento térmico, necessária para promover a cristalização, é também um parâmetro essencial. A formação da fase broquite ocorre para temperatura de tratamento térmico de 550°C em substrato de vidro. A esta temperatura mas em substrato de vidro com uma camada de FTO a fase cristalina de anatase é a favorecida.

Verificou-se que a diluição do gel é importante para a formação da estrutura, devido a uma maior facilidade de impregnação dos vazios entre as esferas, sendo a diluição em água mais favorável face à diluição usando etilenoglicol.

O aumento do número de deposições de esferas origina uma maior desorganização da estrutura opala inversa.

A difração de raios-X não identificou a formação de fases cristalinas, provavelmente, devido a uma quantidade insuficiente para tal. A espectroscopia de Raman por ser uma técnica de caracterização estrutural mais localizada permitiu detetar a formação das fases broquite e anatase.

O aumento do número de deposições de esferas promove a formação de estruturas cristalinas. Contudo, esse aumento também favorece uma maior desorganização da estrutura opala inversa.

Verificou-se, por microscopia eletrónica a existência de diferentes arranjos das esferas, nomeadamente arranjo quadrado e hexagonal.

Considerações finais

A análise estatística realizada está de acordo com o esperado, o tamanho dos vazios é da ordem do diâmetro das esferas utilizadas.

4.2 - Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros, a curto prazo, propõe-se estudar outros métodos de deposição de esferas tais como, técnica de deposição vertical e dip-coating, com o objetivo de obter uma melhor organização da estrutura opala, por conseguinte ter-se-á uma melhor estrutura opala inversa. Utilizar soluções com pós de TiO_2 , contendo já a fase anatase, em substratos onde a deposição das esferas foi realizada previamente.

Referências

- [1] B. C. V. Neto, "Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa," Mestrado, Física, Universidade Federal do Ceará, 2006.
- [2] K. K. Akurati, "Synthesis of TiO₂ based nanoparticles for photocatalytic applications," ed, 2008.
- [3] C. Q. Bian, G. Xue, "Nanocomposites based on rutile-TiO₂ and polyaniline," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 1299-1302, 2007.
- [4] K. S. Hwang, J. H. Jeong, Y. S. Jeon, K. O. Jeon, B. H. Kim, "Preparation of titanium oxide layer on silica glass substrate with titanium naphthenate precursor," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 35, pp. 237-243, 2005.
- [5] J. G. Li, T. Ishigaki, "Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles," *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 5143-5150, 2004.
- [6] J. Szczyrbowski, G. Brauer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder, A. Zmely, "Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering," *Surface & Coatings Technology*, vol. 112, pp. 261-266, 1999.
- [7] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 24, 2012.
- [8] M. P. F. Graça, C. C. Silva, L. C. Costa, M. A. Valente, "Study of the structural, morphological and electric characteristics of TiO₂ nano-powders," *Journal Nanoelectronics and Materials* vol. 3, p. 13, 2010.
- [9] J. R. Devore, "Refractive Indices of Rutile and Sphalerite," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 41, 1951.
- [10] A. Di Paola, M. Addamo, M. Bellardita, E. Cazzanelli, L. Palmisano, "Preparation of photocatalytic brookite thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3527-3529, 2007.
- [11] Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, pp. 691-696, 2003.
- [12] H. J. An, S. R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K. J. Kim, "Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 2713-2718, 2005.
- [13] J. G. Yu, X. J. Zhao, Q. N. Zhao, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 379, pp. 7-14, 2000.
- [14] R. M. Almeida, M. C. Goncalves, S. Portal, "Sol-gel photonic bandgap materials and structures," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345, pp. 562-569, 2004.
- [15] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics," *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 2059-2062, 1987.
- [16] M. C. Goncalves, L. M. Fortes, R. M. Almeida, A. Chiasera, A. Chiappini, M. Ferrari, "3-D rare earth-doped colloidal photonic crystals," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 1315-1318, 2009.
- [17] R. M. Almeida, S. Portal, "Photonic band gap structures by sol-gel processing," *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 7, pp. 151-157, 2003.
- [18] V. Kozhukharov, C. Trapalis, B. Samuneva, E. Kirilova, "Sol-Gel Processing of Multilayer Thin Coatings," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 11, pp. 1206-1208, 1992.
- [19] S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, "Sol-gel fabrication of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities," *Thin Solid Films*, vol. 416, pp. 242-247, 2002.
- [20] C. van der Mee, P. Contu, P. Pintus, "One-dimensional photonic crystal design," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 111, pp. 214-225, 2010.
- [21] P. D. Yang, T. Deng, D. Y. Zhao, P. Y. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, "Hierarchically ordered oxides," *Science*, vol. 282, pp. 2244-2246, 1998.

- [22] A. A. Eliseev, D. F. Gorozhankin, K. S. Napolskii, A. V. Petukhov, N. A. Sapoletova, A. V. Vasilieva, N. A. Grigoryeva, A. A. Mistonov, D. V. Byelov, W. G. Bouwman, K. O. Kvashnina, D. Y. Chernyshov, A. A. Bosak, S. V. Grigoriev, "Determination of the real structure of artificial and natural opals on the basis of three-dimensional reconstructions of reciprocal space," *Jetp Letters*, vol. 90, pp. 272-277, 2009.
- [23] Y. Zhang, M. Fu, J. Wang, D. He, Y. Wang, "Photonic crystal heterostructures fabricated by TiO₂ and ZnO inverse opals using colloidal crystal template with single kind of microspheres," *Optical Materials*, vol. 34, pp. 1758-1761, 2012.
- [24] M. J. A. de Dood, B. Berkhout, C. M. van Kats, A. Polman, A. van Blaaderen, "Acid-based synthesis of monodisperse rare-earth-doped colloidal SiO₂ spheres," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 2849-+, 2002.
- [25] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vazquez, M. Holgado, A. Blanco, "3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure," *Advanced Materials*, vol. 9, pp. 257-&, 1997.
- [26] M. Bunzendahl, P. Lee-Van Schaick, J. F. T. Conroy, C. E. Daitch, P. M. Norris, "Convective self-assembly of stoeber sphere arrays for syntactic interlayer dielectrics," *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 182, pp. 275-283, 2001.
- [27] R. C. Schroden, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein, "Optical properties of inverse opal photonic crystals," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 3305-3315, 2002.
- [28] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vazquez, "Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres," *Langmuir*, vol. 13, pp. 6009-6011, 1997.
- [29] Sigma-Aldrich, "Micro particle size standard based on polystyrene monodisperse," ed, 2012, pp. 1-6.
- [30] N. P. Johnson, D. W. McComb, A. Richel, B. M. Treble, R. M. De la Rue, "Synthesis and optical properties of opal and inverse opal photonic crystals," *Synthetic Metals*, vol. 116, pp. 469-473, 2001.
- [31] M. Hocevar, U. O. Krasovec, M. Berginc, G. Drazic, N. Hauptman, M. Topic, "Development of TiO₂ pastes modified with Pechini sol-gel method for high efficiency dye-sensitized solar cell," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 48, pp. 156-162, 2008.
- [32] A. C. F. M. Costa, M. A. F. Ramanho, L. S. Neiva, S. Alves-Jr, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama, "Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini," *Revista Eletrônica de Materias e Processos*, vol. 2.3, pp. 14-19, 2007.
- [33] U. O. Krasovec, M. Berginc, M. Hocevar, M. Topic, "Unique TiO₂ paste for high efficiency dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 379-381, 2009.
- [34] T. Lopez, P. Quintana, E. Ortiz-Islas, E. Vinogradova, J. Manjarrez, D. H. Aguilar, P. Castillo-Ocampo, C. Magana, J. A. Azamar, "Characterization of sodium phenytoin co-gelled with titania for a controlled drug-release system," *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 823-828, 2007.
- [35] A. Aesar, "Titanium (IV) oxide, anatase, 99.9%," ed.
- [36] M. C. Goncalves, J. Bras, R. M. Almeida, "Process optimization of sol-gel derived colloidal photonic crystals," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 42, pp. 135-143, 2007.
- [37] I. Dutta, R. N. Singh, "Dynamic In Situ X-Ray Diffraction Study of Antiferroelectric-Ferroelectric Phase Transition in Strontium-Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 131, pp. 153-172, 2011.
- [38] B. D. Culity, "Elements of X-Ray diffraction," 1956.
- [39] J. R. Ferraro, Nakamoto, Brown, W. Chris *Introductory Raman Spectroscopy*, 2003.
- [40] M. P. F. Graça, C. Nico, M. Peres, M. A. Valente, T. Monteiro, "Study of the Optical and Dielectric Properties of TiO₂ Nanocrystals Prepared by the Pechini Method," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012.

- [41] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, G. H. Ma, "Raman study of phase transformation of TiO_2 rutile single crystal irradiated by infrared feratosecond laser," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 7497-7500, 2007.
- [42] W. B. Hu, L. P. Li, G. S. Li, C. L. Tang, L. Sun, "High-Quality Brookite TiO_2 Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance," *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 3676-3682, 2009.
- [43] H. Pan, X. F. Qiu, I. N. Ivanovc, H. M. Meyer, W. Wang, W. G. Zhu, M. P. Paranthaman, Z. Y. Zhang, G. Eres, B. H. Gu, "Fabrication and characterization of brookite-rich, visible light-active TiO_2 films for water splitting," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 93, pp. 90-95, 2009.
- [44] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins, "The Raman-Spectrum of Brookite, TiO_2 (Pbca, $Z=8$)," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 26, pp. 57-62, 1995.